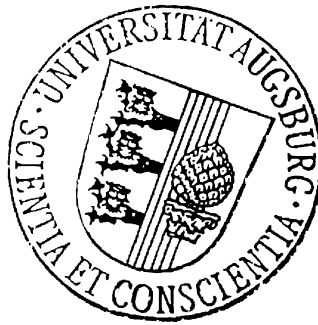


**Polytypie in supraleitenden  
Zinndiselenid/Cobaltocen-Interkalationsverbindungen**



Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades

der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Augsburg

vorgelegt von

**Sandra Altmannshofer**

Augsburg 2009

Erstgutachter:

Prof. Dr. Wolfgang Scherer  
Universität Augsburg

Zweitgutachter:

Prof. Dr. Dirk Johrendt  
Ludwig-Maximilians-Universität München

Tag der mündlichen Prüfung: 12. März 2009

*für Kalle*



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Motivation und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Untersuchung der Bindungsverhältnisse in <math>M(\eta^2\text{-Ligand})</math>-Komplexen</b>	<b>9</b>
2.1	Grundlagen . . . . .	9
2.1.1	Beugung an Einkristallen . . . . .	9
2.1.2	Das Modell unabhängiger Atome . . . . .	12
2.1.3	Das Multipolmodell . . . . .	13
2.1.4	AIM-Theorie . . . . .	16
2.1.5	Der Laplaceoperator der Elektronendichte . . . . .	20
2.2	Übergangsmetall- $\pi$ -Komplexe . . . . .	24
2.3	Das Dewar-Chatt-Duncanson-Modell . . . . .	25
2.4	$M(\eta^2\text{-Olefin})$ -Komplexe . . . . .	29
2.5	$M(\eta^2\text{-Acetylen})$ -Komplexe . . . . .	41
2.6	MO-Betrachtung . . . . .	59
2.7	Zusammenfassung . . . . .	74
<b>3</b>	<b>Das Hybridmaterial <math>\text{SnSe}_2(\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2)_x</math></b>	<b>77</b>
3.1	Grundlagen . . . . .	77
3.1.1	Polytypie des Wirtsgitters . . . . .	77
3.1.2	Chemischer Transport . . . . .	84
3.1.3	Interkalation . . . . .	86
3.1.4	Staging . . . . .	89
3.2	Herstellung und Bestimmung der polytypen Phasen von $\text{SnSe}_2$ . . . . .	91
3.2.1	Stand der Forschung . . . . .	91
3.2.2	Synthese der Wirtsgitter . . . . .	93

3.2.3	Charakterisierung von 2H-SnSe <sub>2</sub> . . . . .	94
3.2.4	Charakterisierung von 18R-SnSe <sub>2</sub> . . . . .	98
3.3	Der Gast - Cobaltocen . . . . .	105
3.4	Interkalation von Cobaltocen in Zinndiselenid . . . . .	111
3.4.1	Stand der Forschung . . . . .	111
3.4.2	Interkalation . . . . .	113
3.4.3	Strukturuntersuchungen der interkalierten Systeme . . . . .	115
3.5	Zusammenfassung . . . . .	126
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>129</b>
4.1	Instrumentierung . . . . .	129
4.2	Untergrundabzug . . . . .	130
4.3	Zwillingsintegration . . . . .	132
4.4	M( $\eta^2$ -Olefin)-Komplexe . . . . .	136
4.4.1	DFT-Rechnungen . . . . .	136
4.4.2	Röntgenbeugungsstudie von [Ni(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )dbpe] <sup>+</sup> <b>3</b> . . . . .	136
4.4.3	Röntgenbeugungsstudie von [Ni( $\eta^2$ -C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> )dbpe] <b>4</b> . . . . .	139
4.4.4	Röntgenbeugungsstudie von [Ni( $\eta^2$ -C <sub>7</sub> H <sub>10</sub> )dbpx] <b>5</b> . . . . .	142
4.5	M( $\eta^2$ -Acetylen)-Komplexe . . . . .	145
4.5.1	Röntgenbeugungsstudie und Multipolverfeinerung von [Ag( $\eta^2$ -C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> )] [Al{OC(CH <sub>3</sub> )(CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> }] <sub>4</sub> <b>6</b> . . . . .	145
4.5.2	DFT-Rechnungen . . . . .	163
4.6	MO-Betrachtung der M( $\eta^2$ -Ligand)-Modellsysteme . . . . .	164
4.7	Cobaltocen . . . . .	166
4.7.1	Röntgenbeugungsstudie . . . . .	166
4.7.2	Neutronenbeugungsstudie . . . . .	173
4.8	Zinndiselenid . . . . .	177
4.8.1	Allgemeine Präparationsparameter . . . . .	177
4.8.2	Herstellung und Röntgenstrukturanalyse von 1T(2H)-SnSe <sub>2</sub> . . . . .	178
4.8.3	Herstellung und Röntgenstrukturanalyse von 9R(18R)-SnSe <sub>2</sub> . . . . .	183
4.9	Zinndiselenid interkaliert mit Cobaltocen . . . . .	188

4.9.1	Allgemeine Präparationsparameter . . . . .	188
4.9.2	Probensysteme . . . . .	188
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>191</b>
<b>A</b>	<b>Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen</b>	<b>197</b>
<b>B</b>	<b>Übersicht der Verbindungen</b>	<b>199</b>
<b>C</b>	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>201</b>





# 1 Motivation und Zielsetzung

Die strukturelle Charakterisierung von Verbindungen auf atomarer Ebene bildet die Grundlage zum Verständnis ihrer Eigenschaften und für die systematische Entwicklung neuer funktioneller Materialien. Heutzutage existiert eine Vielzahl an Methoden, die Informationen über die Struktur eines Materials liefern können. Es gibt abbildende Methoden wie hochauflösende Transmissionselektronenmikroskopie oder Rastertunnelmikroskopie, spektroskopische Methoden wie magnetische Kernresonanzspektroskopie (NMR), Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR) oder Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS) und Beugungsmethoden wie Elektronenbeugung, Neutronenbeugung oder Röntgenbeugung. Welche der zahlreichen Untersuchungsmethoden für ein konkretes Problem am besten geeignet ist, wird durch die Fragestellung und die Art der Wechselwirkung der Methode mit dem zu untersuchenden Material vorgegeben. Die Bestimmung dreidimensional aufgelöster Kristallstrukturen mit atomarer Auflösung erfolgt bis heute nahezu ausschließlich mit Hilfe von Beugungsmethoden. Seit dem historischen Röntgenbeugungsexperiment von Friedrich, Knipping und von Laue (1912) [1–4], bei dem zum ersten Mal der Gitteraufbau einkristalliner Mineralien sowie die Wellennatur der Röntgenstrahlung nachgewiesen wurde, sind nahezu unzählige Röntgenstrukturanalysen durchgeführt worden. Röntgenbeugungstechniken haben sich seither auch für Werkstoffingenieure zu Standardmethoden entwickelt, die zur Charakterisierung von Materialien unerlässlich sind. Sie können sowohl zur quantitativen Kristallstrukturanalyse, als auch zur Charakterisierung von Realstrukturphänomenen, wie Gitterbaufehlern (Punktdefekte, Stapelfehler, Korngrenzen) und zur Stress- und Phasenanalyse eingesetzt werden. Weiterhin erhält man über die Röntgenbeugung und entsprechende Beschreibungsmodelle, wie das Hansen-Coppens Multipolmodell [5], die Elektronendichteverteilung einkristalliner Verbindungen. Durch ein einfaches als *Independent Atom Model* (IAM) bekanntes Strukturmodell ist jedoch bereits eine hinreichend gute Beschrei-

bung der Atompositionen im Kristall gegeben. Dabei wird die Gesamtelektronendichte in der Elementarzelle als Summe sphärischer, atomzentrierter Dichteverteilungen beschrieben. Man geht dabei davon aus, dass die atomaren Dichten vollständig an den jeweiligen Kernpositionen lokalisiert sind. Die einzelnen Atome im Kristall werden als neutral betrachtet und somit ist kein Ladungstransfer zwischen ihnen erlaubt. Der Einfluss, den chemische Bindungen oder auch ungebundene Elektronenpaare auf die Elektronendichte haben, wird durch dieses Modell jedoch nicht berücksichtigt. Eine Erweiterung des sphärischen Atommodells hin zu einer asphärischen Beschreibung der Ladungsdichteverteilung im Kristall wurde 1969 erstmals von Stewart [6] entworfen und von Hansen und Coppens [5] zum heute verwendeten Multipolmodell weiterentwickelt. Aus der Elektronendichte wiederum können grundlegende Informationen über die elektronische Struktur chemischer Verbindungen abgeleitet werden, wie auch über den Strukturaufbau von Atomen in Molekülen. So zeichnen sich chemische Bindungen zwischen einzelnen Atomen durch eine charakteristische Elektronendichteverteilung aus, die je nach Art der Wechselwirkung unterschiedlich ist. Für kovalente Bindung findet man z. B. eine stärkere Ladungsakkumulation entlang des Bindungspfad, als bei rein ionischen Bindungen. Die heutzutage wohl am häufigsten verwendete Methode zur quantitativen Interpretation der Elektronendichte ist die in den 1970er Jahren von R. F. W. Bader entwickelte Theorie der „Atome in Molekülen“ (*Atoms in Molecules*, AIM) [7]. Nach diesem auf den Grundlagen der Quantenmechanik basierenden Ansatz ist es möglich, Moleküle in offene Quantensubsysteme zu unterteilen, in so genannte atomare Bassins. Diese Untersysteme, die die Atome in Molekülen definieren, sind in der Lage über ihre Oberflächen Ladung und Impuls miteinander austauschen. Aus einer topologischen Analyse der Ladungsdichteverteilung lassen sich diese Atome in Molekülen bestimmen. Hierbei werden die ersten und zweiten Ortsableitungen der Gesamtelektronendichte  $\rho(r)$  untersucht. Die topologische Analyse der zweiten Ableitung liefert auch Informationen über so genannte lokale Ladungskonzentrationen in der Valenzschale von Atomen anhand derer Strukturvorhersagen von so genannten non-VSEPR-Verbindungen gelingen [8, 9]. Weiterhin lassen sich lokale Ladungskonzentrationen dazu nutzen, Bindungsverhältnisse in Molekül und Festkörper zu beschreiben, da sich aus dem Polarisationsmuster eines Atoms auf dessen Bindungsarten zu Nachbaratomen schließen lässt.

---

Dieses Konzept der Interpretation soll u.a. auch in dieser Arbeit dazu herangezogen werden, um die Bindungsverhältnisse in Übergangsmetallkomplexen mit  $\eta^2$ -gebundenen Liganden, wie Olefine und Acetylene, zu untersuchen. Schon lange wird in der Literatur diskutiert, ob und in welchem Maße es neben elektrostatischen Wechselwirkungen auch kovalente Bindungsanteile zwischen Übergangsmetallen und Olefin gibt. Macchi *et al.* haben in einer Ladungsdichtestudie an  $\text{Ni}(\text{COD})_2$  (COD = 1,5-Cyclooctadien) den Verlauf des Bindungspfad es dazu verwendet die Wechselwirkung zwischen Metall und Ligand zu klassifizieren [10]. Im Folgenden soll aber anhand der Nickel-Olefin-Verbindung  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{dbpe}]$  (dbpe = 1,2-bis(di-*tert.*-butylphosphino)ethan) gezeigt werden, dass die Interpretation des komplexen Bindungspfadverlaufs nur eingeschränkte Aussagekraft über die Bindungsverhältnisse besitzt. Die zusätzliche Analyse der in der Valenzschale auftretenden lokalen Ladungskonzentrationen erlaubt eine wesentlich eindeutige Charakterisierung der Metall-Olefin-Wechselwirkung. Dies zeigt sich auch in zwei weiteren in dieser Arbeit untersuchten Nickel( $\eta^2$ -Olefin)-Systemen  $[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_{10})\text{dbpe}]$  ( $\text{C}_7\text{H}_{10}$  = Norbornen = Bicyclo[2.2.1]hept-2-en) und  $[\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_{10})\text{dbpx}]$  (dbpx = 1,2-bis(di-*tert.*-butylphosphinomethyl)benzol). Die untersuchten Olefin-Systeme stellen Ausgangsverbindungen für eine Protonierung der Olefin-Liganden dar und sind dadurch Ausgangspunkt der Untersuchung von agostischen Wechselwirkungen, die als Zwischenstufen oder Übergangszustände eine wichtige Rolle z.B. bei  $\beta$ -H-Eliminierungen oder in vielen Katalysereaktionen, in denen C-H-Aktivierungsschritte involviert sind, spielen.

Allgemein wird die Koordination eines Olefins an ein Übergangsmetall mit Hilfe des Dewar-Chatt-Duncanson-Modells beschrieben [11, 12]. Dieses Bindungsmodell lässt sich auch auf die Übergangsmetall-Acetylen-Bindung anwenden, wobei im Unterschied zur Metall-Olefin-Bindung für die Bindungsbildung ein weiteres Molekülorbital des Liganden zur Verfügung steht. Auch die Beurteilung der Bindung von Übergangsmetallen und Acetylenen wird in der Literatur schon lange kontrovers diskutiert. Die Beschreibung reicht von rein elektrostatischen Wechselwirkungen bis hin zur Bindungsbeschreibung nach dem DCD-Modell. Eine Vielzahl dieser Untersuchungen basieren auf der Analyse von Elektronendichten, die aus quantenchemischen Rechnungen erhalten wurden. Um für eine Bindungsbeschreibung

anhand einer experimentellen Ladungsdichtestudie strukturell zugänglich zu sein, müssen Acetylen-Komplexe von Silberkationen mit so genannten schwach koordinierenden Anionen (engl.: *weakly coordinating anions*, WCAs), wie z.B. einem polyfluorierten Alkoxyaluminat  $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)_2\}_4]^-$  [13] kombiniert werden. Die Wechselwirkungen zwischen Anion und Kation beziehen sich vor allem auf die Bildung von koordinativen Bindungen. Als schwach koordinierende Anionen werden solche Ionen bezeichnet, die nur sehr schwache Wechselwirkungen mit anderen Molekülen oder Ionen eingehen und so deren Geometrie nicht beeinflussen. Ein weiteres Merkmal der WCAs sind zudem eine gering ausgeprägte Nucleophilie oder Basizität. Außerdem ist die Ladung der Anionen über eine große Oberfläche verteilt. Für die Wissenschaft sind schwach koordinierende Ionen von zunehmender Bedeutung, da sie die Untersuchung hochreaktiver Verbindungen mit physikalischen und chemischen Methoden ermöglichen, die in der Gasphase nicht angewendet werden können, wie z.B. experimentelle Ladungsdichtebestimmungen. In der katalytischen organischen Chemie können somit hochreaktive Kationen wie z.B.  $\text{Ag}^+$  und  $\text{Li}^+$  gezielter eingesetzt werden. Auch in der Elektrochemie und bei der Entwicklung von stabilen Elektrolyten für Lithiumionen-Batterien kommen WCAs zum Einsatz [14]. Mit Hilfe eines solchen schwach koordinierenden Anions, wie dem polyfluorierten Alkoxyaluminat  $([\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_2(\text{CH}_3)\}_4]^-)$ , gelang es erstmals molekulare, homoleptische Silber-Acetylen-Komplexe zu isolieren und die Metall-Acetylenbindung unter pseudo-Gasphasenbedingungen zu untersuchen. Insbesondere auch die außergewöhnliche Stabilität dieser Verbindung  $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)]^+[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_2(\text{CH}_3)\}_4]^-$  ermöglichte es, deren Feinstruktur der Ladungsdichteverteilung durch hochauflösende Röntgenbeugung bei 10 K aufzuklären. Diese topologische Analyse bietet den ersten experimentellen Einblick in die mikroskopischen Eigenschaften der Acetylenfixierung an Silberkationen. Anhand dieser Ladungsdichtestudie sollte erstmals die Natur der Bindung in Silber( $\eta^2$ -Acetylen)-Verbindungen experimentell geklärt werden.

Im Anschluss daran wird mit Hilfe einer MO-Beschreibung das Polarisationsmuster am Zentralmetall in  $[\text{M}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_x)]^{(+)}$ -Modellverbindungen ( $M = \text{Ni, Cu, Pd, Ag}$ ;  $x = 2, 4$ ) auf bestimmte, an der Metall-Ligand-Wechselwirkung beteiligte Molekülorbitale zurückgeführt.

---

Damit sollte gezeigt werden, dass anhand des Polarisationsmusters im Umkehrschluss auch Rückschlüsse auf die Orbitalbesetzung am Metall gezogen werden können. Aber nicht nur bezüglich der Klärung der Bindungsverhältnisse ist das System  $M(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)$  Ausgangspunkt vieler wissenschaftlichen Untersuchungen. Acetylen ist eines der Schlüsselmoleküle und dient als Startmaterial für viele chemische Produkte und elektrisch leitende organische Materialien. Besonders die hergestellten Polymere, wie z.B. Polyvinylchlorid, sind von großer industrieller Bedeutung. Giulio Natta polymerisierte Acetylen 1958 zum ersten Mal zu Polyacetylen, dem ersten Halbleiterpolymer [15]. Heeger, MacDiarmid und Shirakawa konnten 1976 zeigen, dass es bei einer Dotierung des Polyacetylens durch Oxidationsmittel zu einem sehr starken Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit [16, 17] kommt und erhielten im Jahr 2000 den Chemienobelpreis für ihre Arbeit zur Entwicklung elektrisch leitfähiger Polymere. Daher findet die Fixierung einfacher Gase durch Metallionen gegenwärtig ein großes Interesse, da mögliche Anwendungen in Gasspeicherungs- und Aktivierungsreaktionen in Aussicht stehen [18].

Der zweite Teil dieser Dissertation beschäftigt sich mit einem speziellen Hybridmaterial, der Interkalationsverbindung  $\text{SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_x$ . Auch hier liegt formal ein kationischer  $\pi$ -Komplex  $[\text{Co}(\text{Cp})_2]^+$  in einem anionischen Wirtsgitter vor, allerdings mit ideal delokalisierte Ladungsverteilung (Leitungsband). Bei diesem System standen jedoch nicht die Bindungsverhältnisse im Kation im Vordergrund, sondern dessen physikalischen Eigenschaften, wie die beobachtete Koexistenz von Magnetismus und Supraleitung. Ziel dieser Dissertation war es, auf präparativem Weg zu zeigen, wie über eine Kontrolle der makroskopischen Interkalation gezielt Einfluss auf die multifunktionellen Eigenschaften dieses Hybridmaterials genommen werden können. Die Entwicklung neuer multifunktionaler Materialien wie  $\text{SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_x$  ist notwendig, da viele etablierte Materialien, wie Metalllegierungen, Keramiken und Kunststoffe in der Regel nicht mehrere technologische Anforderungen gleichzeitig erfüllen. Die moderne Materialwissenschaft setzt deshalb auf die Kombinationen von Materialien, um damit neue Eigenschaften im Vergleich zu den klassischen Materialien zu gewinnen. In den vergangenen Jahren traten deshalb Hybridmaterialien aufgrund ihrer überlegenen Anwendungsperspektiven, wie z.B. bei der Entwicklung von Batterie-

materialien immer stärker in den Vordergrund. Die Untersuchung von Hybridmaterialien, die multifunktionelle Eigenschaften zeigen, ist auch ein zentraler Inhalt der Festkörperphysik. So lassen sich Komponenten von Ausgangsmaterialien mit unterschiedlichen elektronischen und magnetischen Eigenschaften so miteinander vereinen, dass daraus neue Hybride mit spezifischen und teilweise ungewöhnlichen Materialeigenschaften entstehen, wie z.B. elektrolumineszente Dioden [19] oder Supraleiter durch Interkalation von Molekülen in Schichtsysteme. So zeigte Gamble, dass die Interkalation von organischen und metallorganischen Gastmolekülen in zweidimensionale Übergangsmetalldichalkogenide zu einer Absenkung der supraleitenden Sprungtemperatur führt [20, 21].

Auch die Interkalationsverbindung  $\text{SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.3}$  zeigt nach Pionierstudien von Formstone *et al.* Supraleitung bei  $T_c = 6$  K [22]. Im Rahmen dieser Arbeit sollten zunächst die Ausgangsverbindungen  $\text{SnSe}_2$  und  $\text{CoCp}_2$  als auch das interkalierte System  $\text{SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_x$  strukturell untersucht werden. Das Zinndiselenid-Schichtsystem gehört in die Substanzklasse der Dichalkogenide mit der allgemeinen Strukturformel  $\text{MX}_2$ , deren einzelnen Schichten durch schwache Van-der-Waals-Kräfte miteinander verbunden sind. Aus diesem Grund sind diese neutralen Schichtverbindungen optimal für die Einlagerung von Gastmolekülen geeignet. Mit der Interkalation des Donormoleküls Cobaltocen ist ein Elektronenübertrag verbunden, der die elektronische Struktur des Wirtsgitters verändert. Dichalkogenide besitzen aufgrund ihrer Zweidimensionalität bereits vielfältige elektronische Eigenschaften und wurden somit in den letzten Jahren eingehend untersucht [20, 23, 24]. Da sie an der Fermikante eine erhöhte Zustandsdichte aufweisen, sind sie potentielle Kandidaten in denen Supraleitung oder Metall-Isolator-Übergänge auftreten können. Aus der Reihe der Übergangsmetalldichalkogenide sind eine Vielzahl der Dichalkogenide, wie z.B.  $\text{NbSe}_2$  und  $\text{TaSe}_2$ , supraleitend [20].  $\text{SnSe}_2$  besitzt allerdings halbleitende Eigenschaften und weist erst durch gezielte Interkalation von Cobaltocen supraleitende Eigenschaften auf. Zu diesem System existieren bereits eine Reihe von Veröffentlichungen über Magnetisierungsmessungen, NMR-Experimente, theoretische Studien und Beugungsstudien zur Klärung der Supraleitung, des Einlagerungsmechanismus und zur strukturellen Charakterisierung [22, 25–30]. Bei genauer Literaturrecherche zeigte sich allerdings, dass weder die Struktur der Wirtsgit-

---

ter noch die Struktur der interkalierten Spezies plausibel beschrieben wurde. Ziel dieser Arbeit war es zunächst die Wirtsgitter phasenrein zu synthetisieren und deren Struktur genau zu bestimmen und anschließend gezielt zu interkalieren. Hier stand wiederum ebenfalls die Strukturaufklärung der interkalierten Spezies im Vordergrund. Im Rahmen von Voruntersuchungen konnte ebenso geklärt werden, dass die in der Literatur angegebenen maximalen Interkalationswerte von 33 % nicht reproduzierbar waren. Ziel dieser Arbeit war deshalb auch zu klären, ob ein Zusammenhang zwischen den Polytypen des Wirtsgitters und der supraleitenden Übergangstemperatur besteht. Weitere Untersuchungen von O'Hare *et al.* in einer späteren Arbeit ergaben für  $\text{SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.3}$  ein  $T_c$  von 8.3K [31] trotz eines geringeren Interkalationsgrades im Vergleich zu den Ausgangsarbeiten mit einem Cobaltocengehalt von 33 % [22, 32]. Hierbei wird allerdings nicht erläutert, wie dieser höhere Wert für die supraleitende Übergangstemperatur zustande kommt. Daher soll weiterhin geklärt werden, ob auch der Interkalationsgrad einen Einfluss auf die Entstehung der Supraleitung zeigt. Aus diesem Grund wurden die verschiedenen polytypen Phasen gezielt interkaliert und physikalisch charakterisiert.





## 2 Untersuchung der Bindungsverhältnisse in $M(\eta^2\text{-Ligand})$ -Komplexen

### 2.1 Grundlagen

#### 2.1.1 Beugung an Einkristallen

Eine Methode, die von großer Bedeutung zur Untersuchung atomarer Strukturen in Molekül und Festkörper ist, ist die Röntgendiffraktion. Sie kann einen Einblick in die dreidimensionale Gestalt von Verbindungen gewähren, so dass Symmetrien, Winkel und Bindungslängen bestimmt werden können. Die Informationen, die die Röntgendiffraktion liefert, sind Grundlage zum Verständnis beinahe jeglicher molekular- und festkörperphysikalischer Phänomene. Die ständige Weiterentwicklung der experimentellen Techniken in Kombination mit moderner Auswertungssoftware erlaubt heute eine weitaus präzisere und weitreichendere Auswertung der Beugungsdaten, die über die reine Strukturbestimmung deutlich hinausgeht. Auch diese Dissertation stützt sich in vielen Teilen auf detaillierte Röntgenbeugungsstudien und deren Auswertung. Die konventionelle Strukturbestimmung mit Röntgenstrahlen an Einkristallen ist umfangreich und detailliert in vielen Standardlehrbüchern z.B. [33, 34] beschrieben und soll hier nicht weiter erläutert werden. Lediglich eine kurze Einführung beschränkt sich auf die Erklärung einiger für die folgenden Diskussionen wesentlicher Aspekte.

Die Grundvoraussetzung für Beugungsexperimente ist neben dem dreidimensionalen periodischen Gitter eine geeignete Strahlungsquelle, die kohärente Strahlung mit einer Wellenlänge erzeugt, die in etwa den Abständen der Gitterpunkte entspricht. Treten Röntgenphotonen nun mit den Elektronen der Atome in Wechselwirkung, so wird ein oszillierendes Dipolmoment induziert. Die Elektronen werden dann ihrerseits zum Ausgangspunkt einer

sich kugelförmig ausbreitenden sekundären Welle. Ein- und ausfallende Wellen sind dabei kohärent zueinander und um  $\pi$  phasenverschoben. Werden die Röntgenquanten ohne Energieverlust an den Elektronen gestreut, nennt sich dieser Vorgang *elastische Streuung*. Zusammen mit der Gitterstruktur der Materie sind damit die Bedingungen für Interferenz erfüllt und es entsteht ein diskretes Beugungsbild. Die individuelle Streukraft eines Atoms, der Atomformfaktor  $f_j$ , entspricht bei sehr kleinen Streuwinkeln der Elektronenzahl, zu größeren Streuwinkeln  $\sin \theta / \lambda$  nimmt er jedoch ab. Atome höherer Ordnungszahl weisen viele Elektronen in inneren Schalen auf, die nahe am Kern lokalisiert sind, während Elemente der ersten und zweiten Gruppe hauptsächlich stärker delokalisierte Valenzelektronen besitzen. Dadurch fällt die Reflexintensität bei organischen Kristallen deutlich schneller ab, als wenn schwere Atome in der Verbindung vorhanden sind. Grundsätzlich kann man sich dies so veranschaulichen: da die Streuung der Röntgenstrahlung an der Elektronenhülle erfolgt, ist die Amplitude der gestreuten Welle in erster Linie proportional zur Elektronenzahl des jeweiligen Elements. Da jedoch die radiale Ausdehnung der Elektronenhülle durchaus in der Größenordnung der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung liegt, gilt das Bild punktförmiger Streuzentren nicht streng. Die Photonen können so an unterschiedlichen Orten innerhalb der Elektronenhülle gestreut werden. Aufgrund dessen kommt es zu zusätzlichen Gangunterschieden, die mit  $\sin \theta / \lambda$  ansteigen, so dass der Atomformfaktor zu höheren Beugungswinkeln abfällt. Dieser Effekt wird umso größer, je stärker die Elektronenhülle ausgedehnt ist. Im Gegensatz zu Röntgenstrahlen werden Neutronen am punktförmigen Atomkern gestreut. Man erhält dadurch nukleare Atomformfaktoren für Neutronen, die so genannten Streulängen, die vom Beugungswinkel unabhängig sind. Ein weiterer Effekt, der eine Intensitätsschwächung über den Beugungswinkelbereich nach sich zieht, ist die thermische Bewegung der Atome. Diese Abschwächung entsteht ähnlich den abnehmenden Streuamplituden durch zusätzliche Gangunterschiede. Die Atome sitzen im Kristall nicht auf fixierten Lagen, sie führen in Wirklichkeit mehr oder weniger starke Schwingungen um ihre Nullpunktlagen aus. Die zusätzlichen Phasenverschiebungen sind umso größer, je größer die mittlere Auslenkungsamplitude  $u$  und je kleiner der Netzebenenabstand  $d$  ist. Die Atomformfaktoren werden also zusätzlich durch die thermische Auslenkung geschwächt. Im einfachen Fall nimmt man an, dass das Atom isotrop, d.h. in alle Raumrichtungen gleich

stark schwingt und bindet die zusätzliche Schwächung in Form einer  $e$ -Funktion in den Atomformfaktor  $f'$  ein

$$f' = f \cdot \exp\left\{-8\pi^2 U \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right\} \quad \text{mit} \quad U = u^2 \quad . \quad (2.1)$$

Oft wird der Faktor  $8\pi^2$  auch mit in den isotropen Auslenkungsfaktor  $U$  einbezogen. Dieser wird dann als Debye-Waller-Faktor  $B$  bezeichnet. In der Realität treten aber abhängig von der chemischen Umgebung unterschiedlich starke Auslenkungen in den verschiedenen Raumrichtungen auf. Zum Beispiel schwingt das Sauerstoff-Atom einer Carbonylgruppe in Richtung der C=O-Bindung wesentlich weniger stark als senkrecht dazu. Diese anisotrope Auslenkung wird durch so genannte Auslenkungs- oder Schwingungsellipsoide beschrieben, die durch Länge und Richtung dreier senkrecht zueinander stehender Vektoren definiert sind. Die Form und Lage dieser Schwingungsellipsoide wird durch die sechs  $U_{ij}$  Parameter, die so genannten Atomaren Auslenkungsparameter (engl.: *atomic displacement parameters*, ADPs) beschrieben

$$f' = f \cdot \exp\left\{-2\pi^2(U_{11}h^2a^{*2} + U_{22}k^2b^{*2} + U_{33}l^2c^{*2} + 2U_{23}klb^*c^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{12}hka^*b^*)\right\} \quad . \quad (2.2)$$

Die Parameter  $U_{ij}$  werden in Einheiten von  $\text{\AA}^2$  angegeben. In anorganischen Festkörperstrukturen liegen sie bei etwa  $0.005 \text{ \AA}^2$  bei schweren Atomen und bis  $0.02 \text{ \AA}^2$  bei leichteren Elementen. Bei organischen Molekülen liegen sie zwischen  $0.02 \text{ \AA}^2$  und  $0.06 \text{ \AA}^2$  und können bei endständigen Atomen oder Gruppen wie z.B.  $\text{CF}_3$  Werte von bis zu  $0.2 \text{ \AA}^2$  annehmen [33]. Daher ist für hochauflösende kristallographische Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie die Abkühlung des zu untersuchenden Kristalls eine wesentliche Bedingung, da die thermischen Bewegungen der Atome vermindert werden können und man dadurch eine deutliche Erhöhung der Reflexintensitäten erhält [35]. Durch die stärkere Lokalisierung der Atome steigt das Intensität-zu-Rausch-Verhältnis deutlich an und man kann mehr unabhängige Daten für die Strukturverfeinerung gewinnen, da sich Intensitäten bei weitaus

höheren Beugungswinkeln aufnehmen lassen. Trotzdem bleiben im Beugungsbild aber immer noch thermische und elektronische Verschmierung (z.B. die der bindenden Elektronendichte) überlagert.

### 2.1.2 Das Modell unabhängiger Atome

Das einfachste Modell, das heute im Allgemeinen Verwendung zur Strukturbestimmung findet, ist das Modell der unabhängigen Atome (engl.: *independent atom model*, IAM). Bei diesem Modell wird jedem Element ein spezifischer radialer exponentieller Verlauf der Elektronendichte zugeordnet. Die Fouriertransformierte dieser Elektronendichte ist der Atomformfaktor  $f_j$ . Summiert man die Atomformfaktoren aller Atome  $N$  in der Elementarzelle auf, so erhält man den Strukturfaktor

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)} \quad . \quad (2.3)$$

Die Fouriersynthese wiederum ergibt die gesamte Elektronendichte in der Elementarzelle mit dem Volumen  $V$ . Den Maxima dieser Elektronendichteverteilung

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{V} \sum_{hkl} F_{hkl} e^{-2\pi i(hx + ky + lz)} \quad (2.4)$$

werden die Atompositionen der betreffenden Atome zugeordnet. Im Rahmen dieses Modells werden allerdings zwei vereinfachende Annahmen gemacht: zum Einen erlaubt es keinen Ladungstransfer zwischen den Atomen in der Verbindung, daher auch der Name „Modell unabhängiger Atome“, zum Anderen werden die atomaren Elektronendichten kugelsymmetrisch gemittelt, d.h. in den beugungswinkelabhängigen atomaren Streufaktoren wird nur eine sphärisch-symmetrische räumliche Ausdehnung eines punktförmigen Streuzentrums berücksichtigt. Trotzdem beschreibt dieses Modell die Struktur, die Atompositionen betreffend, bereits sehr gut, sieht man von den systematisch zu kurzen X-H-Abständen ab, die man durch Röntgendaten erhält. Der Einfluss, den chemische Bindungen oder auch

ungebundene Elektronenpaare auf die Elektronendichte haben, wird jedoch nicht berücksichtigt. Besonders leichte Atome werden dadurch fehlerhaft beschrieben, da hier die Elektronen der Valenzschale einen großen Anteil der gesamten Elektronendichte darstellen. Dies zeigt sich vor allem bei kovalenten X–H Bindungen ( $X = \text{C}, \text{N}, \text{O}$ ), bei denen die Bindungslängen zu kurz bestimmt werden. Ursache hierfür ist, dass die Elektronendichte des H-Atoms in Richtung des elektronegativeren Bindungspartners verschoben wird und daher auch nicht mehr kugelsymmetrisch ist (*asphericity shift*) [36]. Die Position des H-Atoms wird somit wesentlich näher am Bindungspartner bestimmt, als dies tatsächlich der Fall ist. Unter Verwendung der IAM-Streufaktoren resultieren deshalb die für Röntgenstrukturanalysen typischen, verkürzten X-H-Bindungen. Aussagen über die Natur einer chemischen Bindung können innerhalb des IAM-Modells nur aufgrund von Bindungsabständen und Winkeln getroffen werden. Welche Elektronendichten sich entlang der Bindungsachsen befinden, oder wie sich Ladungen auf die einzelnen Atome verteilen, kann man anhand dieses Modells jedoch nicht ermitteln.

### 2.1.3 Das Multipolmodell

Eine erste Erweiterung gegenüber dem IAM-Ansatz stellt der *Spherical-Atom-Kappa-Formalismus* dar. Dieses Modell erlaubt nun bereits den Ladungstransfer zwischen Atomen unterschiedlicher Elektronegativität, wodurch eine Änderung der radialen Elektronendichteverteilung um die entsprechenden Atome zustande kommen kann. Eine asphärische Deformation der atomaren Elektronendichte aufgrund chemischer Bindungen im Festkörper oder Molekül wird durch den *Spherical-Atom-Kappa-Formalismus* noch nicht berücksichtigt, da man dafür entsprechende asphärische Dichtefunktionen benötigt. Diese Erweiterung des sphärischen Atommodells hin zu einer asphärischen Beschreibung der Ladungsdichteverteilung im Kristall wurde 1969 erstmals von Stewart [6] entworfen und von Hansen und Coppens [5] zum heute verwendeten Multipolmodell weiterentwickelt. Dies stellt ein wesentlich flexibleres Modell zur Beschreibung der Elektronendichteverteilung dar. Der Multipolansatz erlaubt eine sehr präzise Beschreibung der totalen Elektronendichte und durch eine topologische Analyse von  $\rho(\vec{r})$  im Rahmen der im Anschluss erläuterten AIM-Theorie (engl.: *atoms in molecules*, AIM) [7] wird es möglich, aus der experimentell bestimmten Elek-

tronendichteverteilung die Natur der chemischen Bindung zu analysieren. Einige Untersuchungen dieser Arbeit greifen auf ein solches Multipolmodell und eine hierauf basierende topologische Analyse zurück. Deshalb soll hier ein kurzer Überblick über dieses Konzept gegeben werden.

Um Details, insbesondere im Bereich interatomarer Wechselwirkungen überhaupt beschreiben zu können, wurde von Stewart ein Modell aus starren asphärischen Pseudoatomen eingeführt [6], bei dem eine sphärische Dichte durch dichtenormierte Kugelflächenfunktionen  $d_{lm}$  asphärisch modelliert wird. Die Elektronendichte  $\rho(\vec{r})$  eines Kristalls wird in dieser Beschreibung durch eine Summe über asphärische Pseudoatome an den Kernpositionen  $\vec{R}_j$  wiedergegeben

$$\rho(\vec{r}) = \sum_j \rho_j(\vec{r} - \vec{R}_j) \quad . \quad (2.5)$$

Basierend auf dem von Hansen und Coppens vorgeschlagenen Multipolformalismus (auch als Hansen-Coppens-Formalismus [5] bezeichnet) können nun die Pseudoatomdichten  $\rho_j(\vec{r} - \vec{R}_j)$  in Form von Multipolen entwickelt werden. Der Gesamtausdruck für die Dichte

$$\rho_{at}(\vec{r}) = P_c \rho_c(r) + \kappa^3 P_v \rho_v(\kappa r) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \kappa'^3 R_l(\kappa' r) \sum_{m=0}^l P_{l\pm m} d_{l\pm m}(\theta, \phi) \quad (2.6)$$

ergibt sich aus einem sphärischen Kernanteil  $\rho_c$ , einem sphärischen Valenzanteil  $\rho_v$  und der Summe der mit Radialfunktionen multiplizierten Kugelflächenfunktionen.  $\kappa$  beschreibt die radiale Ausdehnung der Valenzdichte, wobei  $\kappa > 1$  eine Kontraktion und  $\kappa < 1$  eine Ausdehnung bewirkt.  $P$  steht in der vorangegangenen Formel für einen zu verfeinernden Populationsparameter. Die ersten beiden Terme stellen das *Kappa*-Modell dar, durch das die Trennung von Rumpf- (*core*) und Valenzelektronen (*valence*) erfolgt. Mit den Populationsparametern  $P_c$  und  $P_v$  und dem radialen Skalierungsfaktor  $\kappa$  kann die elektronische Besetzung der Valenzschale individuell für jedes Atom in einem Molekül angepasst werden. Somit können z.B. Dipolmomente beschrieben werden. Der dritte Term führt schließlich

den asphärischen Anteil der Valenzelektronendichte durch eine Multipolentwicklung ein. Diese Multipole setzen sich aus den Produkten radial- sowie winkelabhängiger Kugelflächenfunktionen zusammen. Der Faktor  $R_l(\kappa' r)$  gibt die radiale Abhängigkeit, der Faktor  $d_{lm}(\theta, \phi)$  die Winkelabhängigkeit wieder. Ein zusätzlicher *kappa*-Parameter  $\kappa'$  ermöglicht die radiale Skalierung der einzelnen Multipole. Als Radialfunktionen werden normalisierte, knotenfreie Dichtefunktionen des Slatertyps  $R_l(\kappa' r)$  verwendet

$$R_l(r) = \kappa'^3 \frac{\zeta_l^{n_l+3}}{(n_l+2)!} (\kappa' r)^{n_l} \exp(-\kappa' \zeta_l r) \quad , \quad (2.7)$$

die sich aus den Eielektronenwellenfunktionen des Wasserstoffatoms ableiten. Für den Exponenten  $\zeta_l$  der Slaterfunktion werden tabellierte Werte verwendet, die durch numerische Energieoptimierung an isolierten Atomen bzw. Ionen gewonnen wurden. Der Exponent  $n_l$  im Normierungsfaktor ist ebenfalls Tabellen zu entnehmen [37–40].

Die in Gleichung 2.6 angegebenen winkelabhängigen Anteile der Multipole  $d_{lm}$  werden durch die aus der Quantenmechanik bekannten Kugelflächenfunktionen (engl.: *spherical harmonics*) dargestellt

$$d_{lm}(\theta, \phi) = N'_{lm} P_l^{|m|} \cos \theta \begin{cases} \cos(m\phi) & \text{für } m \geq 0 \\ \sin(m\phi) & \text{für } m < 0 \end{cases} \quad , \quad (2.8)$$

die dort die Winkelabhängigkeit der Atomorbitale des Wasserstoffatoms beschreiben. Der Ausdruck  $P_l^{|m|} \cos \theta$  bezeichnet dabei die assoziierten Legendre-Polynome. Mit dem modifizierten Faktor  $N'_{lm}$  wird eine Normalisierung durchgeführt, die eine Beschreibung von Dichten ermöglicht. Damit ist bei einer Integration über das Volumenelement  $d\Omega$  im  $\theta\phi$ -Raum sichergestellt, dass für  $l > 0$  der entsprechende Besetzungsfaktor  $P_{l,m}$  die Zahl der Elektronen angibt, die vom Bereich mit negativem zum Bereich mit positivem Vorzeichen verschoben werden und man die Normierungsbedingungen

$$\int |d_{lm}| d\Omega = \begin{cases} 1 & \text{für } l = 0 \\ 2 & \text{für } l > 1 \end{cases} \quad (2.9)$$

erhält. Die Zahl der maximal zu verfeinernden Parameter pro Atom liegt beim Modell unabhängiger Atome bei neun (drei Ortskoordinaten und sechs anisotrope Verschiebungsparameter). Diese steigt beim Multipolformalismus natürlich erheblich an, womit deutlich wird, wie wichtig eine hohe Anzahl an unabhängigen Daten ist. Es gibt jedoch auch diverse Restriktionen, die zu berücksichtigen sind und damit reduzieren sich die möglichen Freiheitsgrade. So werden einige Parameter nie zusammen verfeinert, da die Funktionen, die sie beschreiben, einander so ähnlich sind, dass dies zu starken Korrelationen und damit zu einer instabilen *least-square*-Verfeinerung führen würde. Zudem werden z.B. die  $\kappa'_l$ -Parameter meist nicht abhängig von  $l$  verfeinert. Um die Zahl der Parameter weiter zu verringern und damit die *least-square*-Verfeinerung zu stabilisieren, führt man weitere Randbedingungen (*constraints*) ein. Zum Einen kann man die kristallographische Symmetrie oder die Symmetrie der Ligandenumgebung eines Atoms dazu nutzen, die Verfeinerung von einigen, dann symmetrieverbotenen, Multipolparametern zu vermeiden, zum Anderen können Multipolparameter von Atomen in chemisch äquivalenter Umgebung gleich gesetzt werden.

### 2.1.4 AIM-Theorie

Der Multipolansatz erlaubt somit eine sehr präzise Beschreibung der totalen Elektronendichte. Durch eine topologische Analyse von  $\rho(\vec{r})$  im Rahmen der AIM-Theorie (engl.: *atoms in molecules*, AIM) wird es nun möglich, basierend auf der experimentell bestimmten Elektronendichte, die Natur der chemischen Bindung und physikalische Eigenschaften eines Systems zu untersuchen. Die Grundlage zur Analyse der Elektronendichte lieferte R.F.W. Bader mit der *Quantum Theory of Atoms in Molecules* (QTAIM) [7]. Die Kernfrage der AIM-Theorie ist, ob sich die Eigenschaften eines Moleküls als Summe der Eigenschaften der Atome, aus denen es besteht, beschreiben lässt. Ausgehend von der Elektronendichteverteilung  $\rho(\vec{r})$  eines Moleküls kann man nun ein Atom in einem Molekül aus der Analyse der Topologie von  $\rho(\vec{r})$  definieren. Der erste Ansatz zur Untersuchung der Topologie eines skalaren Feldes, wie das der Elektronendichte  $\rho(\vec{r})$ , ist die Analyse seines Gradientenvektorfeldes  $\nabla\rho(\vec{r})$ , das gegeben ist als

$$\nabla\rho(\vec{r}) = \vec{i} \frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial x} + \vec{j} \frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial y} + \vec{k} \frac{\partial\rho(\vec{r})}{\partial z} \quad , \quad (2.10)$$



wobei die Vektoren  $\vec{i}, \vec{j}$  und  $\vec{k}$  ein kartesisches Koordinatensystem darstellen. Ausgezeichnete Punkte stellen die Nullstellen des Gradientenfelds  $\nabla\rho(\vec{r}) = 0$ , die so genannten kritischen Punkte (engl.: *critical points*, CPs), dar. Diese sind lokale Maxima bzw. Minima oder spezielle Sattelpunkte in  $\rho(\vec{r})$ . Eine Klassifizierung der CPs wird durch die Betrachtung der Hesse-Matrix  $\mathbf{H}(\vec{r})$ , einer symmetrischen  $3 \times 3$ -Matrix mit den Matrixelementen  $a_{ij} = \partial^2\rho(\vec{r})/\partial x_i\partial x_j$  vorgenommen. Die drei Eigenwerte  $\lambda_k$  ( $k = 1, 2, 3$ ), die man durch eine Diagonalisierung von  $\mathbf{H}(\vec{r})$  erhält, entsprechen den jeweiligen Krümmungen der Elektronendichteverteilung entlang der Hauptkrümmungsachsen (Eigenvektoren von  $\mathbf{H}(\vec{r})$ ) am Punkt  $\vec{r}$ . Damit lassen sich die kritischen Punkte in  $\rho(\vec{r})$  anhand des Ranges  $\omega$  der Hesse-Matrix (Anzahl ihrer von Null verschiedenen Eigenwerte) und der Signatur  $\sigma$  (Summe der Eigenwert-Vorzeichen) wiedergeben. Die vier Klassen von kritischen Punkten sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

Name	Abkürzung	$(\omega, \sigma)$	$\lambda_1$	$\lambda_2$	$\lambda_3$
Käfigkritischer Punkt	CCP	$(3, +3)$	+	+	+
Ringkritischer Punkt	RCP	$(3, +1)$	-	+	+
Bindungskritischer Punkt	BCP	$(3, -1)$	-	-	+
Nuklearer Attraktor	NA	$(3, -3)$	-	-	-

**Tab. 2.1:** Übersicht der kritischen Punkte in  $\rho(\vec{r})$ .

An einem so genannten  $(3,-3)$ -kritischen Punkt ist die Krümmung in alle Raumrichtungen negativ ( $\lambda_k < 0$ ). Solche lokalen Maxima in  $\rho(\vec{r})$  findet man an Atomkernen (engl.: *nuclear attractor*, NA). Verfolgt man die Trajektorien des Gradientenvektorfeldes  $\nabla\rho(\vec{r})$  ausgehend von einem beliebigen Punkt im Raum, so endet man in diesen lokalen Maxima, da sie die Attraktoren für die Trajektorien darstellen. Alle Trajektorien, die an einem Maximum enden sind Bestandteil eines so genannten Bassins. Als Begrenzungsfläche für die Bassins dienen Nullflussoberflächen (engl.: *zero flux surface*, ZFS), die von keinem Gradientenpfad gekreuzt werden. Diese Nullflussoberfläche lässt sich mittels des Flächennormalenvektors  $\vec{n}(\vec{r})$

$$\nabla\rho(\vec{r}) \cdot \vec{n}(\vec{r}) = 0 \quad (2.11)$$

definieren. Dadurch wird ein „Atom in einem Molekül“ mit einem bestimmten Volumen und durch Integration von  $\rho(\vec{r})$  über dieses Volumen  $\Omega$  mit einer Ladung definiert. An Stellen, an denen  $\rho(\vec{r})$  entlang einer Bindung zwischen zwei Atomen ein Minimum in Bindungsrichtung durchläuft, finden sich bindungskritische Punkte (engl.: *bond critical point*, BCP). Diese stellen Sattelpunkte im dreidimensionalen Raum der Elektronendichteverteilung dar. Ausgehend von diesem Sattelpunkt existieren genau zwei Trajektorien des Gradientenfeldes, die jeweils an einem der Atomkerne enden. Auf diese Weise ist eine Verbindung zwischen den Atomkernen geschaffen. Diese beiden Trajektorien, verbunden durch den BCP, werden im allgemeinen Fall als *atomic interaction line* bezeichnet. Befindet sich das Molekül in der Grundzustandsgeometrie, so bezeichnet man diese Gradientenpfade als Bindungspfad (engl.: *bond path*, BP). Der genaue Verlauf des Bindungspfades lässt dabei Rückschlüsse auf die Natur der Bindung zwischen den beiden Atomen zu. Die beiden weiteren möglichen kritischen Punkte treten nur unter bestimmten geometrischen Voraussetzungen im Molekül auf. Es handelt sich um einen weiteren Sattelpunkt, den ringkritischen Punkt (engl.: *ring critical point*, RCP) und ein lokales Minimum, an dem alle drei Eigenwerte positiv sind, den käfigkritischen Punkt (engl.: *cage critical point*, CCP). Die Anzahl  $n$  der kritischen Punkte ist innerhalb eines Moleküls nach der Poincaré-Hopf-Regel

$$n(\text{NA}) - n(\text{BCPs}) + n(\text{RCPs}) - n(\text{CCPs}) = 1 \quad (2.12)$$

nicht unabhängig voneinander. In einem Ensemble von Molekülen, wie z. B. in Molekulkristallen, müssen dagegen auch die Lücken zwischen den Molekülen berücksichtigt werden, in diesem Fall gilt die Morse-Gleichung [41]

$$n(\text{NA}) - n(\text{BCPs}) + n(\text{RCPs}) - n(\text{CCPs}) = 0 \quad . \quad (2.13)$$

Die Poincaré-Hopf-Regel kann allerdings niemals tatsächlich die Vollständigkeit der kritischen Punkte prüfen. Sie kann lediglich, wenn sie nicht erfüllt ist, die Unvollständigkeit der Summe der kritischen Punkte aufzeigen.

Zusätzlich zu dieser Einteilung der kritischen Punkte anhand der Vorzeichen der Eigenwerte der Hesse-Matrix kann die Krümmung der Elektronendichte  $\rho(\vec{r})$  auch entlang bzw. senkrecht zum Bindungspfad untersucht werden. Damit erhält man einen weiteren Parameter, der zur Klassifizierung der Bindung herangezogen werden kann, die Bindungselliptizität  $\epsilon$

$$\epsilon = \left( \frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right) - 1 \quad . \quad (2.14)$$

Das Verhältnis der beiden negativen Eigenwerte der Hessematrix am bindungskritischen Punkt liefert eine Aussage über die asymmetrische Verteilung der Elektronendichte. Für eine rotationssymmetrische Bindung gilt  $\lambda_1 = \lambda_2$ , d.h. für eine reine  $\sigma$ -Bindung ist  $\epsilon$  am BCP gleich Null. Für eine  $\pi$ -Bindung erhält man einen Wert von ungefähr 0.5. Die Elliptizität am BCP gibt somit Auskunft über die Bindungsordnung, bzw. den  $\sigma$ - und  $\pi$ -Charakter einer Bindung. In Tabelle 2.2 sind zum Vergleich verschiedene Arten von C-C-Bindungen mit Elliptizitätswerten und Bindungsabständen aufgeführt [42].

Molekül	$d$ (C-C) [Å]	$\epsilon$
Ethan	1.53	0
Benzol	1.40	0.23
Ethen	1.34	0.45
Ethin	1.21	0

**Tab. 2.2:** Elliptizitätswerte und C-C-Bindungsabstände von Molekülen mit unterschiedlichen C-C-Bindungen.

Damit liefert die topologische Analyse von  $\rho(\vec{r})$  Informationen über die Art der Bindungen in einem Molekül und kann als Grundlage zur Berechnung atomarer Ladungen dienen. Welchen Einfluss die Ausbildung einer chemischen Bindung auf die Elektronendichteverteilung in der Valenzschale eines Atoms hat, lässt sich allerdings hieraus aber nicht ableiten, dies wird erst durch die Analyse der Topologie des Laplaceoperators der Elektronendich-

te  $\nabla^2\rho(\vec{r})$  möglich. Da die Elektronendichte  $\rho(\vec{r})$  experimentell aus Röntgen- und Elektronenbeugungsstudien erhältlich ist, sind diese Informationen auf der Basis von Observablen zugänglich.

### 2.1.5 Der Laplaceoperator der Elektronendichte

Der erste Ansatz zur Untersuchung der Topologie eines skalaren Feldes, wie das der Elektronendichte  $\rho(\vec{r})$ , war die Analyse des Gradientenvektorfeldes  $\nabla\rho(\vec{r})$ . Bildet man nun die zweite Ortsableitung über dem skalaren Feld in Form der Divergenz des Gradientenfeldes, so erhält man den Laplaceoperator der Elektronendichte

$$\nabla^2\rho(\vec{r}) = \frac{\partial^2\rho(\vec{r})}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\rho(\vec{r})}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\rho(\vec{r})}{\partial z^2} . \quad (2.15)$$

Dieser entspricht der Spur der Hesse-Matrix  $\mathbf{H}(\vec{r})$ . Im Folgenden wird für  $\nabla^2\rho(\vec{r})$  das Symbol  $L(\vec{r})$  für den negativen Laplaceoperator der Elektronendichte verwendet ( $L(\vec{r}) = -\nabla^2\rho(\vec{r})$ ).  $L(\vec{r})$  stellt ein Maß für die Krümmung der Elektronendichte dar. Ganz allgemein gilt, dass das Vorzeichen von  $L(\vec{r})$  an einem bestimmten Punkt im Raum aussagt, ob die betreffende Größe dort relativ zu ihrer Umgebung konzentriert oder verarmt vorliegt. Speziell für die Elektronendichte  $\rho(\vec{r})$  weist  $L(\vec{r}) < 0$  auf das Vorliegen einer lokalen Ladungsverarmungszone hin,  $L(\vec{r}) > 0$  hingegen signalisiert das Vorhandensein einer Zone in der Ladung lokal konzentriert ist. Orte maximaler Ladungskonzentration werden in  $L(\vec{r})$  analog zur topologischen Analyse von  $\rho(\vec{r})$  als (3,-3)-kritische Punkte bezeichnet. Bader konnte zeigen, dass es möglich ist, Vielelektronensysteme in offene Quantensubsysteme zu unterteilen [7]. Diese offenen Systeme, die „atoms in molecules“, können über ihre Oberfläche Ladung und Impuls miteinander austauschen. Ihre Energiebeiträge genügen dabei dem Virialtheorem.

Für die elektronische Energiedichte  $E(\vec{r})$  an einem Punkt  $\vec{r}$  gilt die allgemeine Definition

$$E(\vec{r}) = T(\vec{r}) + V(\vec{r}) . \quad (2.16)$$

Dabei ist  $V(\vec{r})$  die potentielle Energiedichte und  $T(\vec{r})$  die lokale elektronische kinetische Energiedichte. Damit ist nun nach Bader der Zusammenhang

$$2T(\vec{r}) + V(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{4m} \nabla^2 \rho(\vec{r}) \quad (2.17)$$

zwischen  $\nabla^2 \rho(\vec{r})$  und den Energien als Formulierung des lokalen Virialtheorems herzustellen. Wird nun mit Hilfe des Green Theorems, nach dem sich die Integration über das Bassin  $\Omega$  durch das Oberflächenintegral über die zero-flux-Oberfläche ersetzen lässt, und der Definition der zero-flux-Oberfläche (siehe Gleichung 2.11) über ein atomares Bassin  $\Omega$  gemäß

$$\int_{\Omega} -\frac{\hbar^2}{4m} \nabla^2 \rho(\vec{r}) = -\frac{\hbar^2}{4m} \oint_{\Omega} \nabla \rho(\vec{r}) \cdot \vec{n}(\vec{r}) dS(\Omega, \vec{r}) = 0 \quad (2.18)$$

integriert, so erhält man mit Gleichung 2.17 das atomare Virialtheorem eines Atoms in einem Molekül

$$V(\Omega) = -2T(\Omega) \quad . \quad (2.19)$$

Anhand von Gleichung 2.17 erhält man somit eine Information bezüglich der Interpretation des Vorzeichens von  $L(\vec{r})$ . Die kinetische Energiedichte ist eine positiv definierte Größe, die potentielle Energiedichte ist hingegen stets negativ. An Orten, an denen die (negative) potentielle Energie den (positiven) kinetischen Term um einen Faktor 2 übertrifft, ist  $L(\vec{r}) = -\nabla^2 \rho(\vec{r}) > 0$ . An diesen Stellen besitzen die Elektronen eine höhere Energiedichte als im Mittel für das ganze System. An Orten, an denen die (negative) kinetische Energiedichte die Hälfte der potentiellen Energiedichte übertrifft, ist  $L(\vec{r}) = -\nabla^2 \rho(\vec{r}) < 0$ , die Elektronendichte ist verglichen mit dem Mittelwert lokal verdünnt. An den Orten maximaler Ladungskonzentration  $L(\vec{r}) > 0$ , den (3,-3)-kritischen Punkten, überwiegt also die potentielle Energiedichte und die Elektronendichte ist lokal konzentrierter als im Mittel des gesamten Systems. Damit lässt sich durch die Analyse von  $L(\vec{r})$  am Ort des bindungskritischen Punkts eine weitere Information über die Art der chemischen Bindung gewinnen.

Atomare Wechselwirkungen wie die chemische Bindung werden nach der AIM-Theorie anhand von verschiedenen Kriterien klassifiziert. So kann man durch die Analyse von  $L(\vec{r})$  in Verbindung mit  $\rho(\vec{r})$  an den bindungskritischen Punkten Aussagen über die Art der chemischen Wechselwirkung treffen. Wie bereits in Kapitel 2.1.4 erläutert, ist an den BCPs die Krümmung entlang der beiden Trajektorien, die den Bindungspfad bilden, stets positiv ( $\lambda_3 > 0$ ).  $\rho(\vec{r})$  durchläuft, dem Bindungspfad (BP) zweier Atome folgend, am BCP ein Minimum. Die beiden Eigenwerte  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  sind am BCP hingegen negativ. Je nachdem, welche der beiden Krümmungen dominiert, lässt sich nun auf die Art der interatomaren Wechselwirkung schließen. Im Falle kovalenter Bindungen, man spricht hier auch von *shared interactions*, überwiegen die negativen Krümmungen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  gegenüber  $\lambda_3$ , d. h. die Ladung ist zum Bindungspfad hin konzentriert. Als Folge davon ist die Elektronendichte am BCP,  $\rho(\vec{r}_{\text{BCP}})$ , vergleichsweise groß und der Wert des Laplace-Operators,  $\nabla^2\rho(\vec{r}_{\text{BCP}})$ , welcher der Summe der Eigenwerte  $\lambda_i$  entspricht, negativ. Der Wert von  $\rho(\vec{r}_{\text{BCP}})$  ist dabei auch ein Maß für die Bindungsordnung und steht in einer direkten Beziehung zur Bindungslänge [42, 43]. Liegen dagegen ionische Bindungen vor, so genannte *closed-shell interactions*, dominiert die positive Krümmung entlang des Bindungspfades und die Ladung ist in hohem Maße zu den beiden Atomkernen hin verschoben.  $\rho(\vec{r}_{\text{BCP}})$  ist demzufolge vergleichsweise klein und  $\nabla^2\rho(\vec{r}_{\text{BCP}})$  positiv. Um die Art der Wechselwirkung sicher unterscheiden zu können, ist aber nach Cremer und Kraka noch zusätzlich eine Betrachtung der Energiedichten am BCP erforderlich. Für eine kovalente Bindung sollte demnach die Gesamtenergiedichte  $H(\vec{r})$  kleiner als Null und zugleich der Quotient  $T(\vec{r})/\rho(\vec{r})$  kleiner als Eins sein [44, 45].

Neben der Analyse von  $\rho(\vec{r})$  im Bindungsbereich erlaubt  $L(\vec{r})$  zusätzlich auch detailliertere Studien der Elektronendichteverteilung in Kernnähe und im Valenzbereich. Stellt man  $L(\vec{r})$  eines ungebundenen Atoms in Form eines eindimensionalen Schnittes graphisch dar, erkennt man die Schalenstruktur der Atome. Jede Schale ist dabei durch einen Bereich mit  $L(\vec{r}) > 0$  und einen Bereich  $L(\vec{r}) < 0$  gekennzeichnet, in dem die Ladung lokal konzentriert bzw. verarmt ist. Diese Schalenstruktur bleibt bei der bloßen Betrachtung von  $\rho(\vec{r})$  verborgen. Für die Elemente mit der Kernladungszahl  $Z \leq 18$  erhält man die erwartete Anzahl  $n$  der Hauptschalen. Ab der vierten Periode ist es jedoch nicht mehr möglich, die Lage der

äußersten Schale aufzulösen, es lassen sich nur noch  $n - 1$  Schalen mit Vorzeichenwechsel von  $L(\vec{r})$  finden, bzw.  $n - 2$  Schalen für Gruppe 6 Elemente [46–53]. Bei einem ungebundenen Atom zeigt sich eine sphärisch-symmetrische Elektronendichteverteilung. Betrachtet man nun ein Atom in einem Molekül, so stellt man fest, dass die äußerste positive Schale von  $L(\vec{r})$  Deformationen aufweist, die im isolierten Atom nicht vorhanden sind. Der Verlauf von  $L(\vec{r})$  weicht also von der spärlichen Symmetrie ab, wenn zwei Atome in Wechselwirkung treten. Man findet innerhalb der Valenzschale der Atome lokale Maxima, also (3,-3)-kritische Punkte in  $L(\vec{r})$  und damit Bereiche, in denen die Ladung nochmals stärker konzentriert ist, als es im Mittel in dieser Anhäufungszone bereits der Fall ist. Diese werden im Folgenden mit CC für *charge concentration* bezeichnet. Da  $L(\vec{r})$  über ein atomares Basin integriert nach Gleichung 2.18 aber immer Null ergeben muss, findet man deshalb auch Bereiche, an denen die Ladung gegenüber der Umgebung weniger stark konzentriert ist, so genannte *charge depletions* (CDs).

Durch die Berechnung des Laplaceoperators können somit Lokalisierungsphänomene in der Elektronendichteverteilung sichtbar gemacht werden, die in  $\rho(\vec{r})$  durch den dominierenden Beitrag der Rumpfelektronen verdeckt werden. Mit Hilfe der topologischen Analyse von  $L(\vec{r})$  können lokale Ladungskonzentrationen und Ladungsverarmungszonen in der Valenzschale von Atomen beobachtet werden. Die Topologie von  $L(\vec{r})$  wurde in der Vergangenheit schon dazu verwendet, neue Bindungskonzepte, z.B. für C-H-agostische Bindungen zu entwickeln. Scherer *et al.* konnten zeigen, dass die agostische Wechselwirkung keine Bindung zwischen dem Zentralmetallatom und dem agostischen Wasserstoffatom voraussetzt, sondern vielmehr das Ergebnis einer weitreichenden Ladungsdelokalisierung entlang des Kohlenwasserstoffgerüsts der  $\sigma(\text{M-C})$  gebundenen Alkyliliganden darstellt [9]. Lokale Ladungskonzentrationen und Ladungsverarmungszonen in der Valenzschale von Atomen lassen sich aber auch zur Untersuchung von Bindungsverhältnissen in Molekül und Festkörper nutzen, wie im Folgenden anhand von Übergangsmetall( $\eta^2$ -Ligand)-Komplexen gezeigt wird.

## 2.2 Übergangsmetall- $\pi$ -Komplexe

Ihren Ursprung haben metallorganische Verbindungen in einer Pariser Militärapotheke, in der *Cadet* (Louis Claude Cadet de Gassicourt) 1760 an unsichtbaren Tinten aus Cobalt-Salzlösungen arbeitete. 1827 wurde von W. C. Zeise der erste Olefinkomplex, das *Zeisesche Salz*  $\text{Na}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$  hergestellt und ab Mitte des 19. Jahrhunderts begann man metallorganische Verbindungen, trotz ihres oft luftempfindlichen Charakters, intensiv zu untersuchen. E. Frankland, der Pionier und Namensgeber der Organometallchemie, stellte eine Reihe von Hauptgruppenmetallorganen her und leistete seit 1849 grundlegende Arbeiten zu vielen Metallalkylen [54, 55]. 1890 synthetisierte L. Mond mit  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  das erste binäre Metallcarbonyl, das Anwendung in der Nickel-Raffination fand. Im Jahre 1951 wurde Ferrocen erstmals hergestellt [56, 57] und damit begann sich die Organometallchemie zu etablieren, die durch die Übergangsmetallkomplexe beherrscht wurde. Zu dieser Zeit begann sich auch das Verständnis eines neuartigen Bindungstyps zwischen Metallen und ungesättigten organischen Gruppen, den  $\pi$ -Bindungen, zu entwickeln. Von enormer Bedeutung für die Entwicklung dieses Forschungsgebietes war dabei die Verfügbarkeit neuer physikalischer Analysemethoden, wie zum Beispiel die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse [58].

Oftmals wird in der Organometallchemie zwischen den Übergangs- und Hauptgruppenmetallen unterschieden. Der Grund dafür liegt unter anderem in den unterschiedlichen Metall- oder Element-Kohlenstoff-Bindungstypen. Bei den Verbindungen der Alkalimetalle (Na bis Cs) und der Erdalkalimetalle (Ca bis Ba) finden sich hauptsächlich ionische Komplexe [59, 60], bei den Elementen Li, Be, Mg, B und Al hingegen kovalente Elektronenmangel-/Mehrzentren-Bindungen. Im Fall der verbleibenden Hauptgruppenmetalle liegen kovalente  $\sigma$ -Metall-Kohlenstoff-Komplexe vor [61]. Bei den Übergangsmetall-Verbindungen lassen sich sowohl kovalente  $\sigma$ - als auch  $\pi$ -Metall-Kohlenstoff-Komplexe finden. Wohingegen die  $d^{10}$ -Metalle Zink, Cadmium und Quecksilber wiederum fast ausschließlich kovalente  $\sigma$ -M-C-Komplexe bilden und aus diesem Grund zu den Hauptgruppenmetallorganischen Verbindungen zählen [54, 58, 62]. Wie bereits der Name andeutet, ist das gemeinsame Merkmal der umfangreichen Klasse der Übergangsmetall- $\pi$ -Komplexe die Anwesenheit von Liganden mit  $\pi$ -Orbitalen. Diese sind wiederum dadurch gekennzeichnet, dass ihre Metall-Ligand-



Bindung über Ligandorbitale erfolgt, die innerhalb des Liganden  $\pi$ -Symmetrie besitzen. Die Metall-Ligand-Bindung beinhaltet dabei die  $L \rightarrow M$ -Donor- und die  $L \leftarrow M$ -Akzeptorwechselwirkung ( $L$  = Ligand,  $M$  = Metall). Zu den  $\pi$ -Liganden werden z.B. Olefine, Diene, Allylsysteme, Alkine, cyclische aromatische Verbindungen wie  $(C_5H_5)^-$ ,  $C_6H_6$  und analoge heterocyclische Ringe gezählt [58]. Die  $L \rightarrow M$ -Donorkomponente kann sowohl  $\sigma$ -Symmetrie (Mono-Olefine) oder auch  $\sigma$ - und  $\pi$ -Symmetrie (z.B. Alkine) aufweisen. Eine Vielzahl der Olefinkomplexe sind als Zwischenstufen in katalytischen Prozessen überall dort von Bedeutung, wo Olefine als Edukte eingesetzt werden, wie z.B. beim Wacker-Prozeß, der Hydroformylierung, der Olefin-Oligomerisierung, -Cyclisierung, -Polymerisation und -Metathese [58, 63–72]. Bei allen diesen Prozessen treten  $\eta^2$ -Olefinkomplexe als Zwischenstufen auf, die eine Aktivierung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung bewirken. Daher ist das Verständnis der Bindungsverhältnisse in diesen Systemen sowohl von großem akademischen aber auch wirtschaftlichen Interesse. Das heute gültige und in allen Lehrbüchern verwendete Standardmodell zur Beschreibung solcher Komplexbindungen wurde von Dewar, Chatt und Duncanson aufgestellt [11, 12].

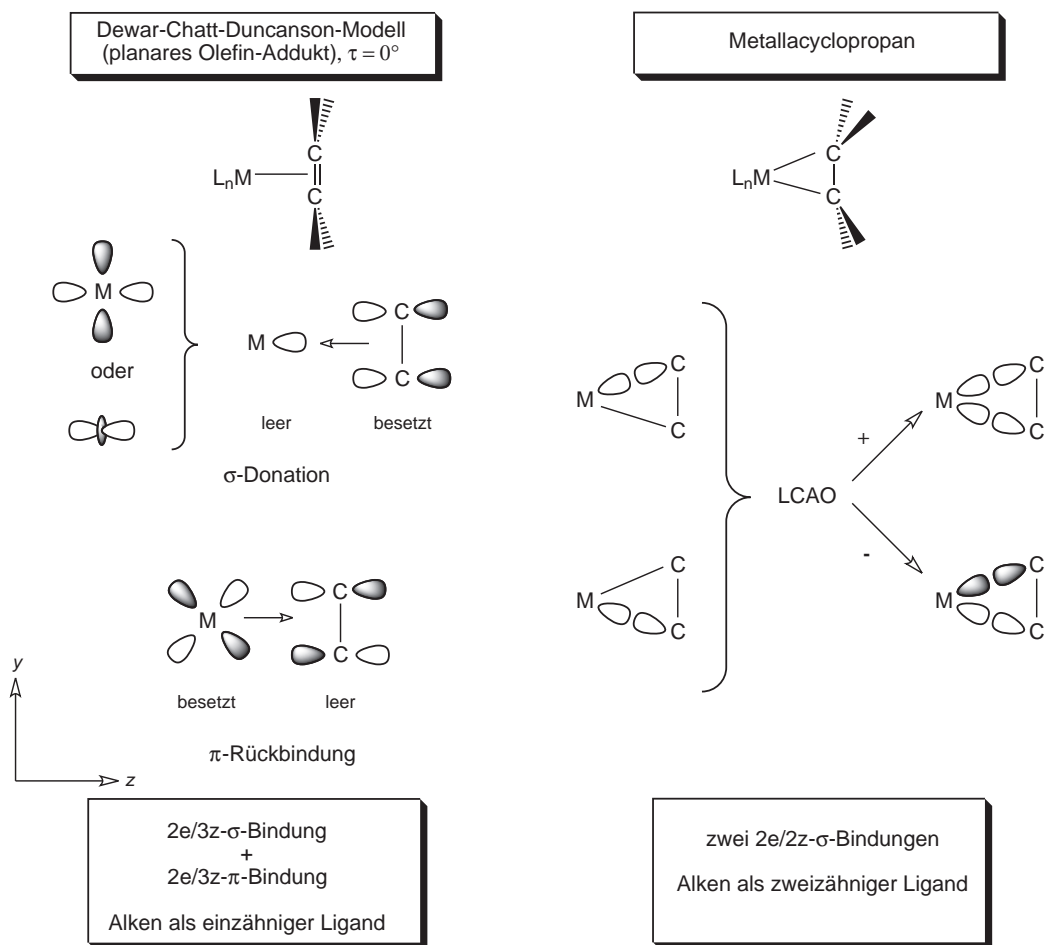
## 2.3 Das Dewar-Chatt-Duncanson-Modell

Die Metall-Ligand-Bindung in Olefin-Komplexen kann nach dem Dewar-Chatt-Duncanson-Modell (DCD-Modell) anhand von zwei Grenzstrukturen beschrieben werden. Um diese beiden Grenzfälle zu verstehen, werden die jeweils zugrunde liegenden Bindungsmodelle hier vorgestellt. Bei strukturellen Untersuchungen von Olefin-Komplexen beobachtet man einen Verlust der Planarität des Olefins bei der Koordination an ein Übergangsmetall. Diese Deformation ist im Ethen vergleichsweise gering und wird in substituierten Olefinen mit zunehmender Elektronegativität der Substituenten immer stärker. Außerdem findet man eine Verlängerung des C-C-Abstandes im koordinierten gegenüber dem freien Olefin. Entsprechend der Bandbreite an beobachteten Metall-Alken-Strukturen ist es daher sinnvoll, die Bindungssituation modellhaft ausgehend von zwei Grenzfällen zu beschreiben und die realen Bindungsverhältnisse dann als dazwischenliegend anzusehen. Der Olefinkomplex kann (bei nur geringer Deformation) entweder als Grenzfall eines Olefin-Adduktes, oder als Me-

tallacyclopropan (bei starker Deformation) betrachtet werden. Somit kann die Geometrie des Olefin-Liganden erste Hinweise auf die Art der Bindung liefern.

Der Grenzfall des fast planaren Olefin-Adduktes wird mit dem Dewar-Chatt-Duncanson Modell [11, 12] beschrieben (siehe Abbildung 2.1 links). In diesem Modell wird eine  $\sigma$ -Donorbindung vom gefüllten bindenden  $\pi$ -Orbital des Liganden in leere  $d$ -Orbitale geeigneter Symmetrie am Metall formuliert. Diese als  $L \rightarrow M$   $\sigma$ -Hinbindung (Dreizentren-Zweielektronen-Bindung,  $3e2z$ -Bindung) bezeichnete Wechselwirkung wird durch einen zweiten Bindungsanteil, eine  $\pi$ -Rückbindung aus besetzten Metallorbitalen geeigneter Symmetrie in das leere  $\pi^*$ -Orbital des Alkens, verstärkt. Die Olefin-Kohlenstoffatome bleiben dabei formal  $sp^2$  hybridisiert ( $\eta^2$ -Olefin planar,  $M$ -C-Bindung lang, C-C-Bindung kurz). Bei der Metall-Olefin-Wechselwirkung schwächt vor allem die  $\pi$ -Rückbindung die C-C-Bindung des Olefins. Die beiden Bindungskomponenten sind allerdings aufgrund des Elektroneutralitätsprinzips nicht unabhängig voneinander, denn durch Anwachsen des einen Bindungsanteils wird gleichzeitig auch die andere Bindungskomponente erhöht. Mit steigendem Elektronenfluss vom Metall zum Liganden geht der Alkenkomplex unter Aufweitung der C-C-Bindung und Vergrößerung des Winkels  $\tau$  in einen Metallacyclopropan-Komplex über, d.h. der Winkel  $\tau$  zwischen der C-C-Bindung und der  $CX_2$ -Ebene wird von  $0^\circ$  verschieden. Damit gelangt man zum anderen Grenzfall, dem des Metallacyclopropan-Ringes, dort wird die Anbindung des Olefins an das Metall durch zwei  $M$ -C-Einfachbindungen beschrieben (siehe Abbildung 2.1 rechts). Die Alkenkohlenstoffatome sind jetzt  $sp^3$  hybridisiert ( $\eta^2$ -Olefin nicht planar,  $M$ -C-Bindung kurz, C-C-Bindung lang). Der Übergang von dem im Idealfall planaren Olefin-Addukt zum Metallacyclopropan führt zu einer Zunahme des  $p$ -Anteils in den Hybridorbitalen an den Kohlenstoffatomen, d.h. es findet eine Umhybridisierung von  $sp^2$  nach  $sp^3$  statt. Wird die  $M$ -C-Rückbindung sehr dominant, so gelangt man zu einer starken Schwächung bis hin zur Aufhebung des Doppelbindungsanteils. Stark elektronegative (elektronenziehende) Substituenten, wie z.B. Fluor an den Alken-Kohlenstoffatomen begünstigen deshalb sowohl einen höheren  $p$ -Anteil in den Kohlenstoff-Hybridorbitalen als auch eine stärkere  $\pi$ -Rückbindung [73]. Bezüglich der Rückbindung spielt natürlich auch der Charakter des  $L_nM$ -Fragments eine Rolle. So stärken elektronenziehende Co-Liganden

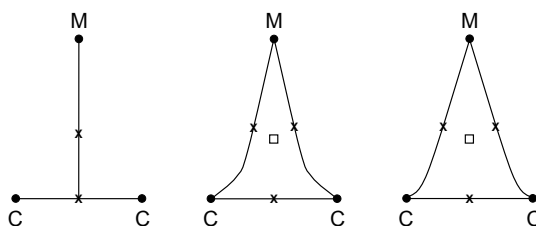
am Metallzentrum, wie z.B. CO, die  $\sigma$ -Donation des Olefins und schwächen die  $\pi$ -Rückbindung im Vergleich zu elektronenliefernden Co-Liganden wie dem Cyclopentadienyl-Anion ( $\text{C}_5\text{H}_5$ )<sup>-</sup> (Cp). In beiden Grenzfällen liegt das Alken als Zwei-Elektronen-Ligand vor. Gleichzeitig muss aber auch das Metall Elektronen entweder für die  $\pi$ -Rückbindung oder die beiden Einfachbindungen bereitstellen. Deshalb sind Olefine gegenüber elektronenarmen Metallen schlecht, bzw. nur schwach bindende Liganden. Weiterhin hängt die Stabilität der Metallolefin-Komplexe auch von sterischen Faktoren am Alken ab. Die Stabilität nimmt in Richtung abnehmenden Substitutionsgrades, d.h.  $\text{L}_n\text{M}(\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2) > \text{L}_n\text{M}(\text{R}_2\text{C}=\text{CR}_2)$  zu. Zusammenfassend heißt dies, dass die Stärke der  $\sigma$ -Hin- und  $\pi$ -Rückbindung im Wesentlichen von drei Faktoren abhängt: dem Co-Liganden, der Art des Metallzentrums und den Substituenten am Olefin [74–78].



**Abb. 2.1:** Orbitalbeschreibung der Metall-Alken-Bindung im planaren Addukt nach dem Dewar-Chatt-Duncanson-Modell (links) und als Metallacyclopropan (rechts).

## 2.4 $M(\eta^2\text{-Olefin})$ -Komplexe

Die Bindungsverhältnisse in  $\eta^2$ -Olefin-Komplexen können sehr unterschiedlicher Natur sein und in Abhängigkeit vom Metall von rein ionischen Verbindungen bis hin zu kovalenten metallacyclischen Spezies reichen. Dazwischen liegen Systeme, die anhand des Dewar-Chatt-Duncanson-Modells, mit kovalenten  $\sigma$ -Hin- und  $\pi$ -Rückbindungsanteilen, beschrieben werden können. Eine Reihe solcher Verbindungen, wie z.B.  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ ,  $(\text{CO})_5\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)$  und  $\text{Cl}_4\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)$  [79–81] wurden bereits in theoretischen Studien beschrieben und diskutiert. Im Vordergrund dieser Studien standen die Fragen, wann rein elektrostatische Wechselwirkungen vorliegen, wann es zusätzliche kovalente Anteile gibt und nach welchen Kriterien die Bindungsverhältnisse eingeordnet werden können. Mittels einer Reihe verschiedener Übergangsmetall-Olefin-Verbindungen haben Macchi *et al.* [10] diese Fragen anhand von Ladungsdichtestudien untersucht. Unter Zuhilfenahme von topologischen Analysen der Elektronendichten der im Folgenden beschriebenen Metall( $\eta^2$ -Ligand)-Komplexe klassifizieren die Autoren die Bindungsverhältnisse nach dem Verlauf des Bindungspfades innerhalb des  $M(\eta^2\text{-L})$ -Fragments. In  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$  finden sich zwei bindungskritische Punkte innerhalb des Metall-Kohlenstoff-Fragments. Neben dem BCP zwischen den olefinischen Kohlenstoffen liegt lediglich ein weiterer BCP vor, der zwischen dem Metallzentrum und der Mitte der CC-Bindung liegt (siehe Abbildung 2.2 links). Daraus ergibt sich ein T-förmiger Verlauf des Bindungspfades. Von den Autoren wird dieser kationische Kupfer-Komplex als rein ionisch beschrieben [79]. Bei der Verbindung  $(\text{CO})_5\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)$  hingegen findet man zwei W-C-BCPs und einen C-C-BCP und erhält einen V-förmigen endozyklischen Verlauf des Pfades (siehe Abbildung 2.2 Mitte), die Bindungsverhältnisse im  $\text{MC}_2$ -Fragment lassen sich in diesem System mit dem DCD-Modell beschreiben. Im Fall von  $\text{Cl}_4\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)$  lassen sich ebenfalls zwei W-C-BCPs bestimmen, hier hingegen verläuft der Pfad bis auf die Valenzregion der olefinischen Kohlenstoffatome linear (siehe Abbildung 2.2 rechts). Die Ladungskonzentrationen an den Kohlenstoffatomen sind entlang der W-C-Bindungen ausgeprägter. Hier handelt es sich um einen Metallacyclus, bei dem das DCD-Modell nicht mehr angewandt werden kann und kovalente  $\sigma$ -W-C-Wechselwirkungen für die Metall-Kohlenstoff-Bindung vorliegen.



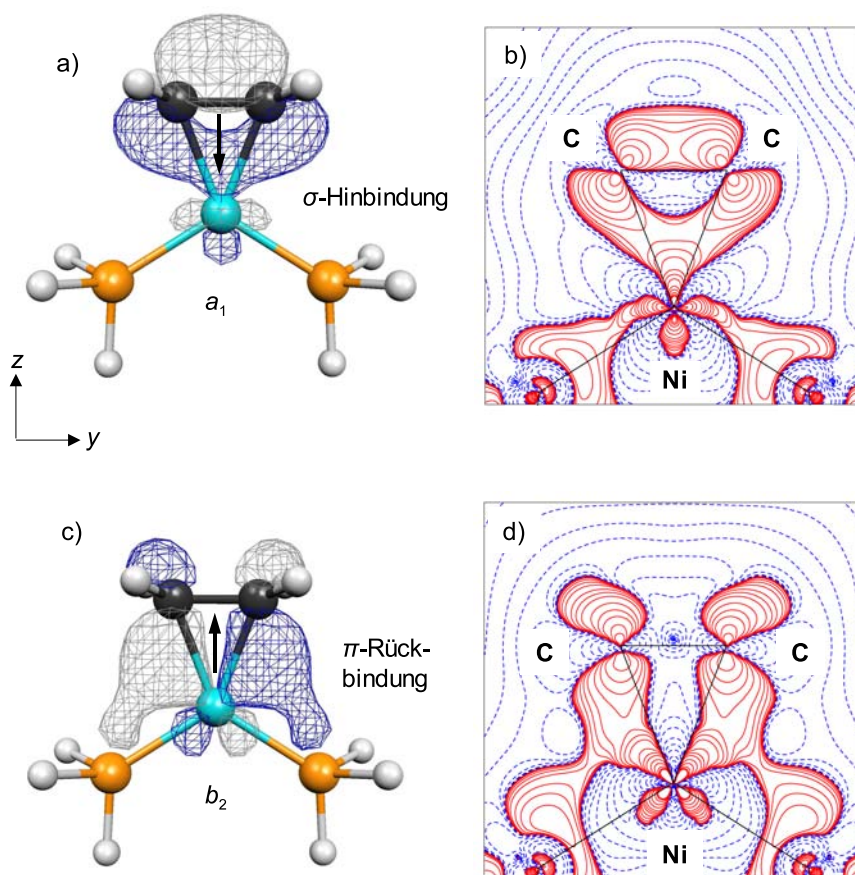
**Abb. 2.2:** T-förmiger Verlauf (links), DCD-Modell (Mitte), Metallacyclus (rechts); bindungskritische Punkte sind als Kreuze dargestellt, ringkritische Punkte als Kästchen.

Auf Basis dieser Vergleichsstudien untersuchten Macchi *et al.* anschließend die Topologie der aus experimentellen Daten erhaltenen totalen Elektronendichte von  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  (COD = 1,5-Cyclooctadien) mittels AIM Analyse und zogen dort ebenfalls den Verlauf des Bindungspfades zur Charakterisierung der Metall-Olefin-Bindung heran. In den  $\text{Ni}(\eta^2\text{-L})$ -Fragmenten lässt sich analog der Verbindung  $(\text{CO})_5\text{W}(\text{C}_2\text{H}_4)$  ein endozyklischer Verlauf des Pfades finden. Die beiden Metall-Kohlenstoff-BCPs sind deutlich separiert, was von den Autoren auf den Einfluß des  $\pi$ -Rückbindungsanteils zurückgeführt wird. Die nach innen gerichtete (endozyklische) Krümmung der Bindungspfade deutet auf eine erhöhte Ladungsdichte in der Ringmitte hin, verursacht durch die dominante  $\sigma$ -Komponente der Metall-Olefin-Bindung.

Im Folgenden soll allerdings dargestellt werden, dass die ausschließliche Interpretation der komplexen Bindungspfadverläufe nicht ausreichend ist, um die Bindungssituation zu beschreiben. Scherer *et al.* [78] haben das Verhalten des Bindungspfades in Nickel-Olefin-Komplexen  $[\text{L}_n\text{Ni}(\text{X}_2\text{C}=\text{CX}_2)]$  ausgehend von einer experimentellen und theoretischen Ladungsdichtestudie an  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{dbpe}]$  (dbpe = 1,2-bis(di-*tert.*-butylphosphino)ethan) **1** bezüglich der Veränderung des Co-Liganden L und der Substituenten X am Olefin genauer untersucht. Dort wurde gezeigt, dass die Untersuchung des Bindungspfadverlaufes nur unzureichende Informationen über die tatsächlichen Bindungsverhältnisse liefert. Die Betrachtung der Ladungskonzentrationen und Ladungsverarmungen, die sich an den olefinischen Kohlenstoffatomen und dem Metallzentrum ausbilden, liefert hingegen weitaus präzisere Aussagen über die Bindungsverhältnisse.

Bei der Untersuchung der Topologie der Elektronendichteverteilung von experimentellen sowie theoretischen Daten zeigte sich in  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{dbpe}]$  **1** zunächst ein wesentlich komplexerer Verlauf des Bindungspfades als in  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ . Ausgehend vom Metallatom findet sich dort eine nach innen gerichtete Krümmung, diese ändert sich im Bereich der Ni-C-BCPs hin zu einem exozyklischen Verlauf und endet an den olefinischen Kohlenstoffen wieder mit nach innen gerichteter Krümmung. Um eine Erklärung für diesen Verlauf des Pfades zu finden, wurde eine Analyse der entsprechend dem DCD-Modell an der Bindung beteiligten Molekülorbitale durchgeführt. Dafür wurde das Modellsystem  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{PH}_3)_2]$  **2** verwendet, das sich aufgrund des geringen sterischen Anspruchs des Co-Liganden  $(\text{PH}_3)_2$  besonders eignet, da die Stabilität der Nickel-Olefin-Bindung nicht beeinflusst wird. Desweiteren ist das 14-Elektronen-Fragment  $[\text{Ni}(\text{PH}_3)_2]$  weder besonders Lewis-acide noch -basisch. Anhand dieses Modellsystems stellten Scherer *et al.* fest, dass insgesamt vier Molekülorbitale, von denen alle  $a_1$  Symmetrie besitzen, an der Ligand  $\rightarrow$  Metall-Hinbindung beteiligt sind. Von diesen MOs ist aber nur eines direkt mit dem einfachen Orbitalbild des DCD-Modells in Übereinstimmung zu bringen. Auch Uddin *et al.* hatten in einer theoretischen Untersuchung an  $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{PH}_3)_2]$  vier Orbitale gefunden, die am Ladungstransfer vom Liganden zum Metall teilnehmen [82]. Nur mit der Betrachtung aller vier MOs konnte der Verlauf des Bindungspfades in der Region der olefinischen Kohlenstoffatome richtig beschrieben werden [83]. Damit zeigt sich, dass das DCD-Modell der Olefin  $\rightarrow$  Metall-Donation, das lediglich die Wechselwirkung eines besetzten  $\pi$ -Orbitals des Liganden mit einem geeigneten  $d$ -Orbital des Metalls beschreibt, eine starke Vereinfachung der Bindungsverhältnisse vieler Übergangsmetall-Olefin-Komplexe darstellt. Als weiteres Kriterium zur Bindungsbeschreibung wurde das Polarisationsmuster in der Valenzregion des Nickels analysiert. Um dieses Polarisationsmuster am Metallatom zu verstehen, wurden die nach dem DCD-Modell für die  $\sigma$ -Hin- und  $\pi$ -Rückbindung verantwortlichen MOs des Modellsystems  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{PH}_3)_2]$  **2** genauer untersucht. In Abbildung 2.3a ist die Isodichtekonturoberfläche des HOMO-5 dargestellt (Geometrieoptimierung unter Verwendung der B3LYP/6-311G(d) Näherung [84–88]), in der die Überlappung der  $p_z$ -Orbitale der beiden Kohlenstoffatome mit dem  $d_{z^2}$ -artigen Orbital des Nickelatoms zu sehen ist. Die korrespondierende Isokonturliniendarstellung von  $L(\vec{r})$  dieses MOs, das die  $\sigma$ -Donation repräsentiert,

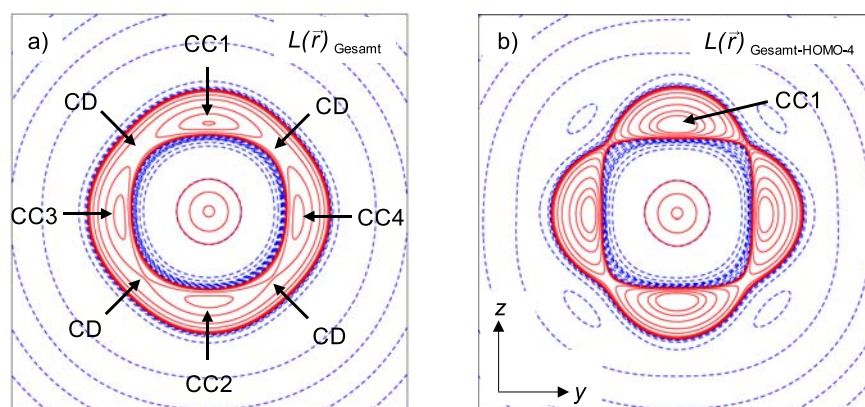
ist in Abbildung 2.3b gezeigt. In der Valenzregion des Nickelatoms kann man deutlich erkennen, dass sich die Dichte innerhalb des NiCC-Rings konzentriert, was die nach innen gerichteten Krümmung des Bindungspfades erklärt.



**Abb. 2.3:** (a, c) Isodichtekonturoberflächendarstellung der nach dem DCD-Modell an der Metall-Ligand-Wechselwirkung beteiligten MOs: (a) HOMO-5 (0.06 a.u.) und (c) HOMO-4 (0.05 a.u.) von  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{PH}_3)_2]$  **2**; (b, d) korrespondierende Isokonturniendarstellung von  $L(\vec{r})$  dieser beiden MOs in der NiCC-Ebene. Die schwarzen Linien sind Verbindungslinien zwischen den Atomen. Die Konturlinien entsprechen  $0, \pm 2.0 \times 10^n, \pm 4.0 \times 10^n, \pm 8.0 \times 10^n \text{ e}\text{\AA}^{-5}$  ( $n=0, \pm 3, \pm 2, \pm 1$ ). Positive und negative Werte von  $L(\vec{r})$  sind als durchgezogene rote bzw. als gestrichelte blaue Linien dargestellt.



Nach dem DCD-Modell ist das  $d_{yz}$ -artige HOMO-4 für den Rückbindungsanteil verantwortlich (siehe Abbildung 2.3c und 2.3d). Um die Auswirkungen des Ladungstransfers aus dem  $d_{yz}$ -artigen Molekülorbital zu verdeutlichen, wurde die resultierende Elektronendichte dieses MOs von der Gesamtelektronendichte abgezogen, was einem vollständigen Übertrag der Elektronen des  $d_{yz}$ -Orbitals des Metalls auf den Olefin-Liganden entspricht. Es zeigt sich daraufhin eine wesentlich deutlichere Strukturierung von  $L(\vec{r})$ , als in der gesamten Elektronendichteverteilung in der Valenzregion des Nickels (Abbildung 2.4b). Dadurch wird sichtbar, dass das Abfließen der Elektronendichte durch eine  $\pi$ -Rückbindung, die durch dieses Molekülorbital repräsentiert wird, für das Auftreten der Ladungsverarmungszonen (CDs) in der Valenzregion des Metallzentrums verantwortlich ist. Als globales Polarisationsmuster erhält man dadurch vier Regionen lokal konzentrierter Ladung (CCs) und vier Regionen lokal verarmter Ladung (CDs) in der Valenzregion des Nickels (Abbildung 2.4a), die durch den Abzug des Dichteanteils des HOMO-4 noch deutlicher hervortreten. Damit ergibt sich ein direkter Zusammenhang zwischen den Ladungskonzentrationen (CCs) und Ladungsverarmungszonen (CDs) in der Valenzregion des Nickels und der  $\pi$ -Rückbindung zum Olefin. Die Ausprägung der Ladungsverarmung in den vier Richtungen der Orbitallappen des  $d_{yz}$ -artigen Molekülorbitals ist dabei ein Maß für die Stärke der Rückbindung.



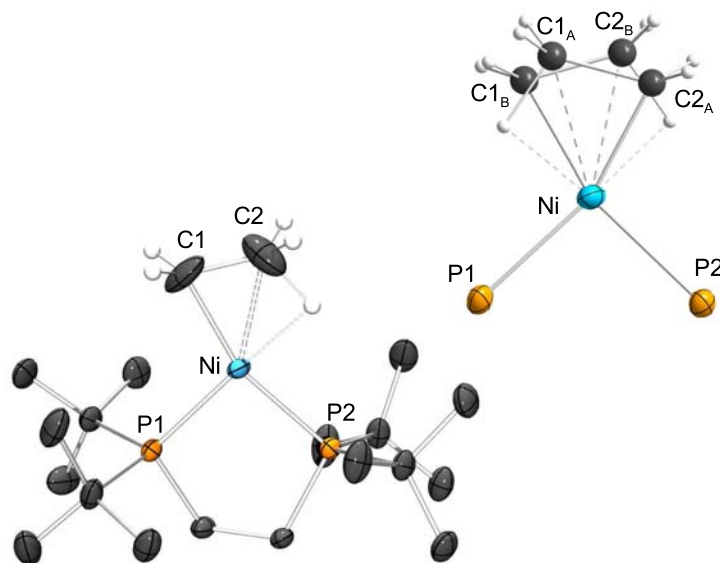
**Abb. 2.4:** Isokonturliniendarstellung von  $L(\vec{r})$  von (a) der Gesamtelektronendichte und (b) nach Abzug des resultierenden Dichteanteils von HOMO-4 am Metallzentrum von **2**. Die Konturwerte entsprechen denen in Abbildung 2.3.

Zur Überprüfung dieser Aussage wurde anschließend bei den Nickel-Olefin-Komplexen  $[L_nNi(X_2C=CH_2)]$  durch eine gezielte Veränderung der Substituenten  $X$  am Olefin und der chelatisierenden Co-Liganden  $L$  ein direkter Einfluss auf die Stärke der Rückbindung und damit auf den Verlauf des Bindungspfades genommen. Es zeigt sich, dass der Verlauf des Pfades nicht so sehr den Charakter der Metall-Olefin-Bindung widerspiegelt, sondern vielmehr auf die sich am Metallzentrum und den olefinischen Kohlenstoffatomen ausbildenden Ladungskonzentrationen bzw. Ladungsverarmungszonen reagiert. Die zum Metall gerichteten Ladungskonzentrationen der Kohlenstoffatome stellen damit ein Maß für die Ausprägung des  $sp^3$ -Charakters der olefinischen Kohlenstoffatome dar. Der Bindungspfadverlauf zeigt mit zunehmendem  $sp^3$ -Hybridcharakter, z.B. bei Substitution von  $C_2H_4$  durch  $C_2F_4$ , einen stärker exozyklischen Verlauf, da der Betrag von  $L(\vec{r})$  am Ort der  $M-C$  bindungsgerichteten Ladungskonzentrationen der olefinischen Kohlenstoffatome zunimmt. Die Strukturierung der Valenzschale des Metalls hingegen lässt Rückschlüsse auf die Ausprägung der  $\pi$ -Rückbindungskomponente zu. Wird die Basizität des Metallatoms durch azidere Liganden, bzw. Substituenten erhöht, verstärkt sich dieser  $\pi$ -Rückbindungsanteil. Der Verlauf des Bindungspfades in der Valenzregion des Metallatoms ändert sich hierbei jedoch kaum, er bleibt in jedem Fall endozyklisch. Somit zeigt sich, dass der Verlauf des Bindungspfades kein verlässliches Kriterium darstellt, um den Charakter der Metall-Olefin-Bindung unmittelbar wiederzugeben. Daher ist die Betrachtung der lokalen Ladungskonzentrationen und Ladungsverarmungszonen ein weitaus geeigneteres Mittel zur Interpretation der Bindungsverhältnisse.

Im Rahmen dieser Dissertation wurden zwei weitere Nickel-Olefin-Komplexe untersucht  $[L_nNi(CH_2=CH_2)]$ , die bezüglich ihres Olefins als auch des chelatisierenden Co-Liganden modifiziert wurden. Die untersuchten Olefin-Systeme stellen Ausgangsverbindungen für das  $\beta$ -agostische Protonierungsprodukt dieser Komplexe dar. Prinzipiell erhält man z.B. aus einem Ethen-Metallkomplex  $[L_nNi(CH_2=CH_2)]$  durch Protonierung einen kationischen Ethyl-Metallkomplex  $[L_nNiEt]^+$ , der zur Ausbildung einer  $\beta$ -agostischen Wechselwirkung prädestiniert ist [89–91]. Spencer *et al.* gelang erstmalig eine derartige Protonierungsreaktion an  $Ni(C_2H_4)$  mit dem Co-Liganden dbpe und dem Einsatz von  $HBF_4$  als protonieren-

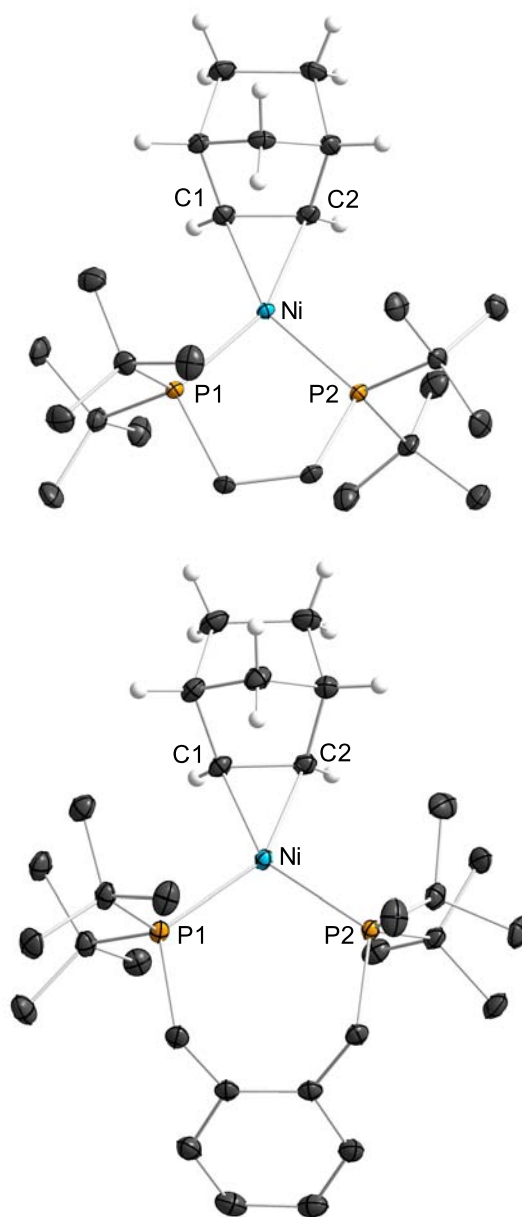
des Agens [89]. Die dadurch erhaltenen Komplexe sind Ausgangspunkt der Untersuchung von agostischen Wechselwirkungen, die als Zwischenstufen oder Übergangszustände eine wichtige Rolle z.B. bei der Hydrometallierung eines Olefins oder in vielen Katalysereaktionen spielen [63–72]. Scherer *et al.* [8, 9] konnten anhand von frühen Übergangsmetall-Alkyl-Komplexen zeigen, dass das Ausmaß der Delokalisierung von Bindungselektronen bei der Ausbildung einer agostischen Bindung von der Strukturierung der Valenzschale des Metallatoms beeinflusst wird. Da diese Strukturierung durch die Liganden verursacht wird, wird damit die Stabilität der agostischen Bindung prinzipiell steuerbar, was im Hinblick auf das Design von Katalysatoren ein enormes Potential in sich birgt. Bei der Protonierung des Ethylen-Komplexes stellte sich aber das Problem, dass das aus  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{dbpe})]$  **1** entstandene Kation  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{dbpe})]^+$  **3** mit der agostischen Ni-C-H-Bindung im Molekülkristall im Bereich der Kohlenstoffatome fehlgeordnet war, wie Röntgenstrukturanalysen zeigten. Diese Fehlordnung verhinderte die genaue Bestimmung wichtiger Strukturparameter (insbesondere der  $\text{C}_\alpha\text{-C}_\beta$ -,  $\text{C}_\beta\text{-H}_\beta$ - und der Ni-H $_\beta$ -Bindungslängen) sowie die Ermittlung der präzisen Ladungsdichteverteilung anhand hochauflösender Beugungsdaten. Abbildung 2.5 zeigt den kationischen Ethyl-Nickel-Komplex  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{dbpe})]^+$  **3**. Die Ausdehnung der Schwingungsellipsoide an den Kohlenstoffatomen C1 und C2 ist ein Hinweis auf eine Fehlordnung der Kohlenstoffatome. Nach einer Aufspaltung der Lagekoordinaten der entsprechenden Kohlenstoffatome wurde ein Fehlordnungsmodell verfeinert. Dabei werden für jedes fehlgeordnete Atom zwei Lagen A und B verfeinert, wobei sich deren Besetzungsfaktoren (engl.: *site occupation factor*, *sof*) als Randbedingung zu Eins addieren müssen und sich eine Besetzung von A ( $\text{sof}_\text{A} = 0.73$ ) und B ( $\text{sof}_\text{B} = 0.27$ ) bei **3** ermitteln lässt. In Abbildung 2.5 oben rechts ist das  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5)]^+$ -Fragment mit den Fehlordnungspositionen der Kohlenstoffatome dargestellt.

Um die Ordnung der Kationen im Festkörper zu optimieren, sollte deshalb ein weniger symmetrisches bzw. ein sterisch anspruchsvolleres Olefin als Ethylen zum Einsatz kommen. Hierfür bietet sich Norbornen ( $\text{C}_7\text{H}_{10}$ ) (Norbornen = Bicyclo[2.2.1]hept-2-en) an, was zur Verbindung  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_{10})(\text{dbpe})]$  **4** führt. Eine zusätzliche Änderung bietet der Austausch des Co-Liganden (dbpe) durch einen anderen sterisch sehr anspruchsvollen, chelatisierenden Diphosphinliganden dbpx (dbpx = 1,2-bis(di-*tert.*-butylphosphinomethyl)benzol), da



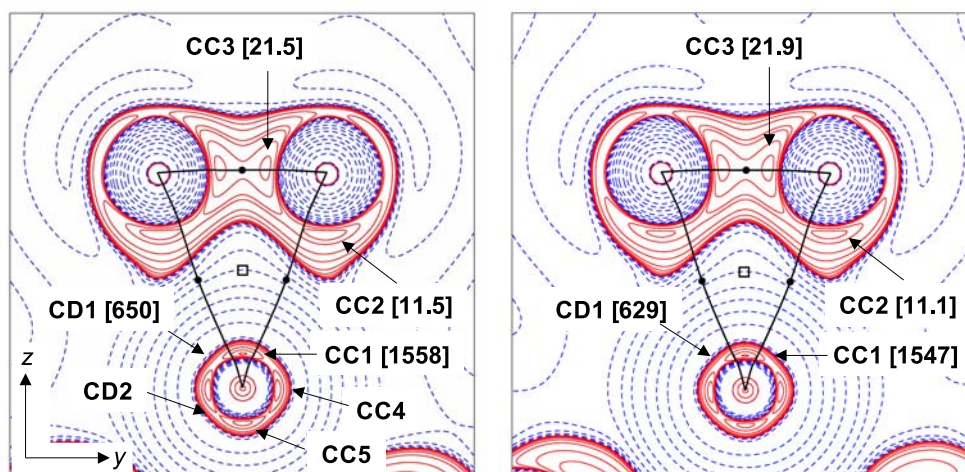
**Abb. 2.5:** ORTEP-Darstellung des Strukturmodells von **3** im Kristall basierend auf den Röntgenstrukturdaten bei 100 K. Die Schwingungsellipsoide sind mit 50%-Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome am Phosphin-Liganden nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel: C1-C2 1.412(8) Å, Ni-C1 1.941(5) Å, Ni-C2 2.065(5) Å, C2-H $_{\beta}$  1.21(4) Å, Ni-H $_{\beta}$  1.70(4) Å, Ni-P1 2.1663(8) Å, Ni-P2 2.1996(8) Å, C1-Ni-C2 41.1(2)°, P1-Ni-P2 93.41(3)°.

die Stabilität der agostischen Komplexe auch von der Auswahl geeigneter Co-Liganden abhängen könnte. Dies führt zu der Verbindung  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_{10})(\text{dbpx})]$  **5**. Es wurde bereits von Spencer *et al.* beobachtet, dass die Anzahl der Brückenatome in den Diphosphin-Liganden eine Rolle für die Stabilisierung spielt, was verständlich ist, wenn man den unterschiedlichen Bisswinkel (engl.: *bite angle*) dieser Co-Liganden berücksichtigt [91]. In Komplexen mit chelatisierenden Co-Liganden ist die konformative Freiheit dadurch begrenzt, dass die freien Elektronenpaare des Liganden mit unbesetzten Orbitalen des Metallzentrums überlappen müssen. Der Bindungswinkel P-M-P stellt einen Kompromiss aus dem Bisswinkel des Co-Liganden und den bevorzugten Bindungswinkeln des Metallzentrums dar. Abbildung 2.6 zeigt ORTEP-Darstellungen der Strukturmodelle der beiden Verbindungen **4** und **5**, wie sie aus den Röntgenstrukturanalysen bei 100 K resultieren.



**Abb. 2.6:** ORTEP-Darstellung der Strukturmodelle von **4** (oben) und **5** (unten) im Kristall wie sie aus den hochaufgelösten Röntgenstrukturdaten bei 100 K erhalten wurden. Die Schwingungsellipsoide sind mit 50%-Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome an den Phosphin-Liganden nicht abgebildet. Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel: **4**: C1-C2 1.4427(11) Å, Ni-C1 1.9780(8) Å, Ni-C2 1.9671(7) Å, Ni-P1 2.1656(2) Å, Ni-P2 2.1680(2) Å, C1-Ni-C2 42.90(3)°, P1-Ni-P2 93.00(1)°; **5**: C1-C2 1.4340(14) Å, Ni-C1 2.0001(10) Å, Ni-C2 1.9975(10) Å, Ni-P1 2.1948(3) Å, Ni-P2 2.2061(3) Å, C1-Ni-C2 42.04(4)°, P1-Ni-P2 108.45(1)°.

In Abbildung 2.7 ist  $L(\vec{r})$  der totalen theoretischen Elektronendichten (B3LYP/6-311G(d) Näherung [84–88]), sowie der Verlauf der Bindungspfade in der Ni-C2-Ebene von **4** und **5** dargestellt. Bei der Koordination des  $\text{Ni}(\text{C}_7\text{H}_{10})$ -Fragments durch den dbpx-Liganden zeigt sich eine Veränderung der Strukturierung in der Valenzschale des Nickelzentrums.



**Abb. 2.7:** Isokonturliniendarstellung von  $L(\vec{r})$  von **4** (links) und **5** (rechts) in der  $\text{NiC}_2$ -Ebene. Die Konturwerte entsprechen  $0, \pm 2.0 \times 10^n, \pm 4.0 \times 10^n, \pm 8.0 \times 10^n \text{ e}/\text{\AA}^5$  ( $n=0, \pm 3, \pm 2, \pm 1$ ), zusätzliche Konturlinien sind bei  $10, 15, 1200$  und  $1500 \text{ e}/\text{\AA}^5$  eingefügt; positive und negative Werte sind mit durchgezogenen bzw. mit gestrichelten Linien markiert. BCPs und RCPs sind durch Kreise bzw. Quadrate dargestellt, während der Bindungspfad als durchgezogene schwarze Linie gezeichnet ist. Die Pfeile markieren die CCs und CDs in der Valenzregion des Metallatoms. Der Wert der CD2 beträgt  $789 \text{ e}/\text{\AA}^5$  für **4** und  $761 \text{ e}/\text{\AA}^5$  für **5**, die Werte der CC4 und CC5 liegen bei  $1471 \text{ e}/\text{\AA}^5$  und  $1403 \text{ e}/\text{\AA}^5$  für **4** bzw. bei  $1458 \text{ e}/\text{\AA}^5$  und  $1382 \text{ e}/\text{\AA}^5$  für **5**.

Die den Kohlenstoffen zugewandten Ladungsverarmungszonen CD1 am Metall sind bei **5** mit  $629 \text{ e}/\text{\AA}^5$  ein wenig ausgeprägter als bei **4** mit  $650 \text{ e}/\text{\AA}^5$ , was auf einen leicht stärkeren  $\pi$ -Rückbindungsanteil bei **5** relativ zu **4** hinweist. Der Wert der Ladungskonzentrationen CC1 liegt jedoch mit  $1547 \text{ e}/\text{\AA}^5$  bei **5** bei einem niedrigeren Wert als bei **4** mit  $1558 \text{ e}/\text{\AA}^5$ . Die Auswirkung des Co-Liganden auf die lokale elektronische Struktur an den olefinischen Kohlenstoffatomen ist noch geringer ( $\text{CC3} = 21.5 \text{ e}/\text{\AA}^5$  für **4** und  $21.9 \text{ e}/\text{\AA}^5$  für **5**). Der P-M-P Winkel beträgt bei **5** aufgrund der zusätzlichen Brückenatome  $107.81^\circ$ , bei **4** jedoch nur  $92.79^\circ$ . Der dbpx-Ligand hat einen stärkeren *trans*-Einfluss auf das Ni-Olefin-Fragment



als der dbpe-Ligand, was sich in den längeren Ni-C-Abständen (1.985 Å und 1.991 Å bzw. 1.970 Å und 1.972 Å) siehe Tabelle 2.3 zeigt. Es ist daher zu erwarten, dass in quadratisch-planaren Komplexen der Ligand dbpe besser zur Stabilisierung geeignet ist als der Ligand dbpx, obwohl sein Bisswinkel näher am idealen 90°-Bindungswinkel liegt und somit sowohl der Olefin- als auch der dbpe-Ligand beim Ausbilden der M-C bzw. M-P Bindungen um das gleiche *d*-Orbital ( $d_{yz}$ ) konkurrieren.

Auch anhand dieser hier aufgeführten Nickel-Olefin-Komplexe 4 und 5 zeigt sich, dass die Ladungsverarmungszonen bzw. die Ladungskonzentrationen ein wesentlich empfindlicheres Maß für die Interpretation der Bindungsverhältnisse darstellen, da solch geringfügige Änderungen in der Elektronendichte keine Auswirkungen auf den Verlauf des Bindungspfad-Verlaufs nehmen, jedoch für die Stabilität der jeweiligen protonierten Spezies von enormer Bedeutung sein können. Im folgenden Kapitel sollen die hier gewonnen Kenntnisse auf ein ähnliches System, eine Silber( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)-Verbindung, angewendet werden, da die Klärung der Bindungsverhältnisse in Metall-Alkin-Verbindungen entsprechend denen der Olefin-Verbindungen Gegenstand zahlreicher Untersuchungen und kontroverser Debatten sind [92–94]. Mit Hilfe der topologischen Analyse der Elektronendichte werden Bindungspfad-Verlauf, Elliptizität und  $\rho(\vec{r})$ , sowie  $L(\vec{r})$  an den bindungskritischen Punkten hinsichtlich der Bindungsbeschreibung untersucht. Desweiteren richtet sich das Augenmerk auf das auftretende Polarisationsmuster am Metallatom, mittels dessen ebenfalls auf die Bindungsverhältnisse in dem Silber( $\eta^2$ -C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)-Komplex geschlossen werden kann.

Bindung	Verb.	Abstand [ $\text{\AA}$ ]	$\rho(\vec{r})$ [ $\text{e}/\text{\AA}^3$ ]	$-L(\vec{r})$ [ $\text{e}/\text{\AA}^5$ ]	Elliptizität $\epsilon$
Ni(1)–C(1)	<b>4</b>	1.970	0.71	5.80	0.78
	<b>5</b>	1.985	0.69	5.53	0.74
Ni(1)–C(2)	<b>4</b>	1.972	0.71	5.79	0.80
	<b>5</b>	1.991	0.68	5.67	0.85
C(1)–C(2)	<b>4</b>	1.439	1.89	-15.94	0.25
	<b>5</b>	1.437	1.90	-16.22	0.24
Ni(1)–P(1)	<b>4</b>	2.228	0.59	4.20	0.06
	<b>5</b>	2.255	0.56	3.98	0.09
Ni(1)–P(2)	<b>4</b>	2.221	0.60	4.25	0.06
	<b>5</b>	2.254	0.56	4.08	0.08
Ni(1)–C(1)–C(2)	<b>4</b>	-	0.67	8.52	-
RCP	<b>5</b>	-	0.64	8.28	-

**Tab. 2.3:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen und topologischer Parameter innerhalb des  $M(\eta^2\text{-Ligand})$ - Fragments von **4** und **5**, wie sie aus einer DFT-Rechnung unter Verwendung der B3LYP/6-311G(d)-Näherung erhalten wurden [84–88].



## 2.5 $M(\eta^2\text{-Acetylen})$ -Komplexe

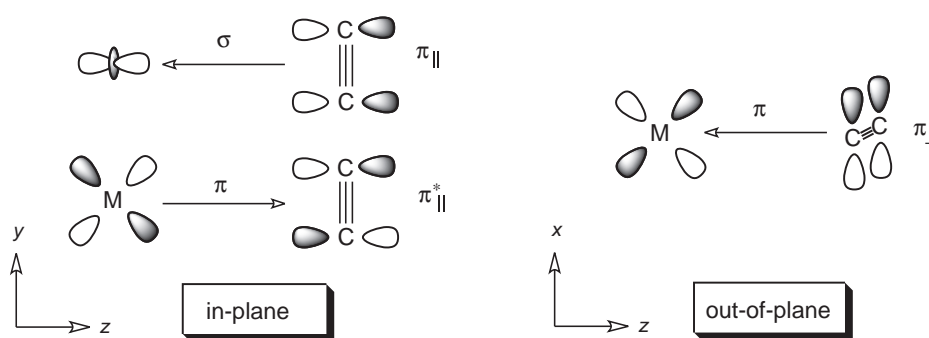
Im vorhergehenden Kapitel konnte die Bindungsbeschreibung nach dem DCD-Modell anhand der Feinstruktur von  $L(\vec{r})$  des  $M(\eta^2\text{-Olefin})$ -Komplexes  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{dbpe}]$  **1** bestätigt werden. Die Bindungssituation in  $M(\eta^2\text{-Acetylen})$ -Komplexen lässt sich ähnlich denen der Olefine beschreiben. Daher sollte im Rahmen dieser Dissertation die Verbindung  $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)][\text{A}]$  ( $[\text{A}] = [\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_2(\text{CH}_3)\}_4]$ ) **6** untersucht werden, die ein besonderes Übergangsmetall( $\eta^2$ -Ligand)-System darstellt. Die Gasphasenkationen dieser Form  $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)]^+$  müssen in kondensierten Phasen mit geeigneten schwach koordinierenden Anionen, so genannten *weakly coordinating anions* (WCAs) kombiniert werden, damit stabile Komplexe gebildet werden können. Um die Auswirkungen auf die  $M(\eta^2\text{-Acetylen})$ -Bindung allerdings so gering wie möglich zu gestalten, dürfen keine starken Anion-Kation-Wechselwirkungen vorliegen. Folglich müssen die WCAs eine sehr geringe Nucleophilie und Basizität aufweisen und ihre Ladung muss auf eine möglichst große Oberfläche verteilt sein. Hier wurde in Kooperation mit Prof. I. Krossing (Freiburg) das polyfluorierte Alkoxyaluminat  $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_2(\text{CH}_3)\}_4]^-$  als WCA verwendet, um die homoleptischen  $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)_n]^+$ -Ionen ( $n = 1, 3, 4$ ), die bisher in kondensierten Phasen unbekannt waren, zu stabilisieren [92]. Anhand einer experimentellen und theoretischen Ladungsdichtestudie soll das System **6** hinsichtlich der Bindungsbeschreibung analysiert werden. Die außergewöhnliche Stabilität des Systems ermöglichte die Analyse der Feinstruktur der Ladungsdichteverteilung durch hochauflösende Röntgenbeugung und bietet damit den ersten experimentellen Einblick in die mikroskopischen Details der Acetylenfixierung an Silberkationen und kann damit als Musterbeispiel dienen.

Bezüglich der Bindungsbeschreibung in Übergangsmetall( $\eta^2\text{-Acetylen})$ -Komplexen herrscht in der Literatur keine einheitliche Meinung. In einer aktuellen Veröffentlichung von Krapp und Frenking [94] wird die Natur der Silber-Acetylen-Bindung anhand von drei Punkten diskutiert und als elektrostatisch eingestuft: a) dem T-förmigen Verlauf des Bindungspfadcs b) dem positiven Wert des Laplaceoperators und c) dem negativen Wert der Energiedichte am TCP. Die gleiche Argumentation wurde bereits 1996 von Frenking *et al.* [79] verwendet um die Bindung von  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_x)]^+$  ( $x = 2, 4$ ) als elektrostatische Coulomb-Wechselwirkung

zu klassifizieren. Dort wird die Bindungssituation ebenfalls als „hauptsächlich elektrostatisch“ bezeichnet, was auch im Einklang mit den Aussagen anderer Gruppen steht [95, 96]. Im selben Jahr haben Hertwig *et al.* allerdings ebenfalls mittels theoretischer Studien (Energy Decomposition Analysis) an den Verbindungen  $[M(C_2H_4)]^+$  ( $M = \text{Cu, Ag, Au}$ ) festgestellt, dass alle Komplexe große kovalente Metall-Kohlenstoff-Bindungsanteile aufweisen [97]. 2004 schließlich haben Frenking *et al.* die Natur der Metall-Ligand Wechselwirkung innerhalb der Donor-Akzeptor-Komplexe  $[(CO)_5M(C_2H_x)]$  ( $M = \text{Cr, Mo, W}$ ),  $[(CO)_4M(C_2H_x)]$  ( $M = \text{Fe, Ru, Os}$ ) und  $[M(C_2H_x)]^+$  ( $M = \text{Cu, Ag, Au}$ ) ( $x = 2, 4$ ) als nicht sehr stark unterschiedlich beschrieben und ebenfalls betont, dass die kovalenten Anteile im Gegensatz zu ihren früheren Feststellungen [79] eine wichtige Rolle spielen [98]. In der aktuellen Veröffentlichung (2008) hingegen wird von Krapp und Frenking wieder die ursprüngliche Interpretation der Silber-Acetylen-Bindung als elektrostatische Coulomb-Wechselwirkung aufgenommen [94]. Es ist also die Aufgabe dieser Dissertation Klarheit in diese kontroversen Diskussionen zu bringen und die Natur dieser grundlegenden metallorganischen Bindung aufzuklären.

Die chemische Bindung in Übergangsmetall-Alkin-Komplexen mit kovalentem Anteil kann im Grunde ähnlich den Bindungsverhältnissen in Alken-Komplexen beschrieben werden [77]. Die Silber-Acetylen-Bindung in unserem Modellsystem **6** kann prinzipiell entweder entsprechend dem DCD-Modell auf eine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zurückgeführt werden, oder das System kann als Metallacyclus beschrieben werden. Die Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkungen nach dem DCD-Modell in  $M(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)$ -Ligand-Komplexen sind in Abbildung 2.8 wiedergegeben [77]. Der wesentliche Unterschied zu den Olefinkomplexen besteht darin, dass der Alkin-Ligand ein zweites besetztes  $\pi$ -Orbital senkrecht zur  $M\text{-C-C}$ -Ebene besitzt (out-of-plane), welches an der Metall-Kohlenstoff-Bindung teilhaben kann (hier als  $\pi_{\perp}$  bezeichnet). Aus diesem Grund können Alkine Zwei- oder Vier-Elektronen-Donoren sein. Auf der anderen Seite kann das antibindende  $\pi_{\perp}^*$ -Orbital allerdings nicht als zweites  $\pi$ -Akzeptor-Orbital fungieren, da ein  $d$ -Orbital am Metall mit geeigneter Symmetrie nicht vorhanden ist [54, 77, 95, 96].

Die potentielle Beteiligung der Acetylen out-of-plane  $\pi_{\perp}$ -Orbitale neben den in-plane  $\pi_{\parallel}$ -Orbitalen bei der Metall-Acetylen-Bindung wurde schon sehr früh in der Literatur von King [99] diskutiert. Im Grenzfall des Metallacyclus wird die Anbindung des Alkins an das Metall mit zwei M-C-Einfachbindungen beschrieben, die beiden Kohlenstoffatome der resultierenden formalen Alken-Einheit C=C sind dann entsprechend  $sp^2$  hybridisiert. Strukturell hat der Übergang zum Metallacyclus die gleichen Auswirkungen, wie sie bereits bei der Metall-Olefin-Bindung (siehe Kapitel 2.3) erwähnt wurden. Die C-C-Bindung wird aufgeweitet und geschwächt und es resultiert ein kurzer Metall-Kohlenstoff-Abstand. Der Winkel  $\tau$  zwischen der C-C-Bindungsachse und den Wasserstoffatomen wird von  $0^\circ$  verschieden und die Acetyleneinheit ist damit nicht mehr linear.

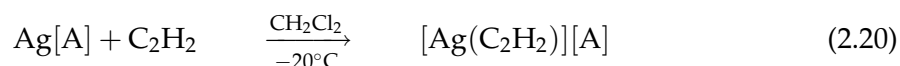


**Abb. 2.8:** Schematische Darstellung des Bindungsmodells einer Metall-Acetylen-Bindung (adaptiert gemäß [77]). Links ist die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung vom Metall zu den  $\pi_{\parallel}$  und  $\pi_{\parallel}^*$  Orbitalen des Liganden innerhalb der Molekülebene (in-plane) dargestellt. Rechts ist die Wechselwirkung der senkrecht zur Molekülebene (out-of-plane) stehenden Orbitale vom Metall zu den  $\pi_{\perp}$  Orbitalen des Liganden zu sehen.

Eine Größe, die damit zur Beschreibung der Metall-Ligand-Bindung heranzuziehen ist, ist die Länge der C-C-Bindung im Acetylen. Kann man eine Aufweitung im Vergleich zu freiem Acetylen finden und somit schon auf eine Änderung innerhalb der C-C-Bindung, bzw. dann auf die Art der Metall-Kohlenstoff-Bindung schließen? Bei verschiedenen Untersuchungsmethoden zeigen sich im Bezug auf den Kohlenstoff-Bindungsabstand jedoch gegensätzliche Werte, wie von Reisinger *et al.* beschrieben. Es konnten bei tiefen Temperatu-

ren (100(2) K) bereits die homoleptischen Silber-Acetylen-Verbindungen  $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)_3][\text{A}']$  **7** und  $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)_4][\text{A}']$  **8** ( $[\text{A}'] = [\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$ ) röntgenographisch untersucht werden [92]. Die experimentellen  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungslängen in den Festkörperstrukturen der beiden Verbindungen (durchschnittlich 1.123 Å in **7** bzw. 1.092 Å in **8**) waren kürzer als die Abstände in freiem Acetylen in der Gasphase (1.2033(2) Å) [100]. Im Unterschied dazu wiesen jedoch spektroskopische Untersuchungen entsprechende Raman-Banden bei 1925  $\text{cm}^{-1}$  (**7**) und 1940  $\text{cm}^{-1}$  (**8**) auf, die verglichen mit 1974  $\text{cm}^{-1}$  für freies Acetylen [101] auf eine Verlängerung der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung hindeuten. Es zeigt sich also, dass im Fall starker kovalenter Bindungen Standard-Röntgenbeugungsexperimente aufgrund einer unvollständigen Entfaltung der thermisch bedingten Ladungsdichtedeformation bzw. der bindungsbildenden Effekte dazu tendieren, Bindungslängen zu kurz wiederzugeben. Aufgrund dieser so genannten *asphericity shifts* [36] sind daher die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungslängen, die aus diesen Experimenten abgeleitet wurden, nicht für eine ausführliche Diskussion der Metall-Ligand-Bindung geeignet.

Um die Situation der Metall-Ligand-Bindung bei Metall-Alkin-Komplexen genauer zu untersuchen und auch wegen der geringen thermischen Stabilität der oben genannten Verbindungen **7** und **8** bei Raumtemperatur, wurde von der Arbeitsgruppe von Prof. I. Krossing das Anion  $[\text{A}']$  durch das etwas stärker koordinierende Anion  $[\text{A}]$  ersetzt ( $[\text{A}] = [\text{Al}\{\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)_2\}_4]^-$ ) und bei der Synthese

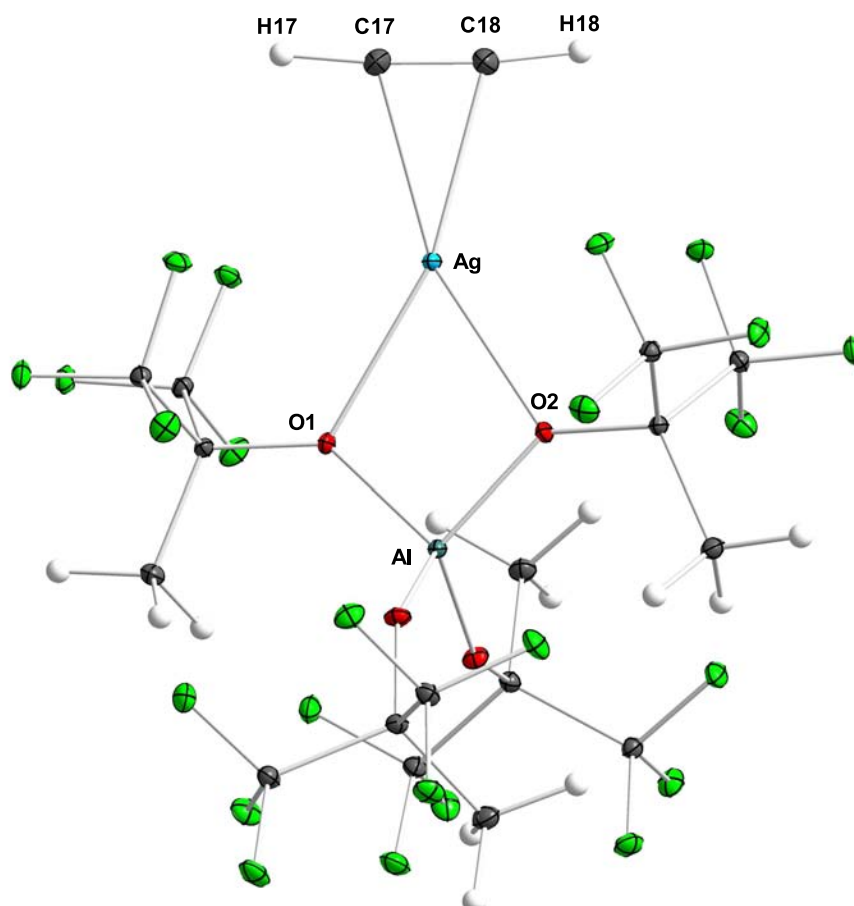


nur ein Äquivalent  $\text{C}_2\text{H}_2$  eingesetzt [92]. Dies führt zur Bildung der molekularen Verbindung  $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)][\text{A}]$  **6**. Die Kristalle dieser Verbindung haben eine herausragende Qualität und sind darüber hinaus bei Raumtemperatur sowie bei niederem Druck (bis  $10^{-3}$  mbar) stabil. Die hohe Qualität der Kristalle ermöglichte das Sammeln hochaufgelöster Röntgenstrukturdaten ( $\sin\theta/\lambda_{\text{max}} \leq 1.05$  Å) bei einer Temperatur von 10(1) K. Die Verbindung kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe  $P2_12_12_1$  (Int. Tab. Nr. 19) mit den Zellparametern  $a = 11.5894(6)$  Å,  $b = 14.9610(5)$  Å und  $c = 15.7429(7)$  Å. Die anschließenden

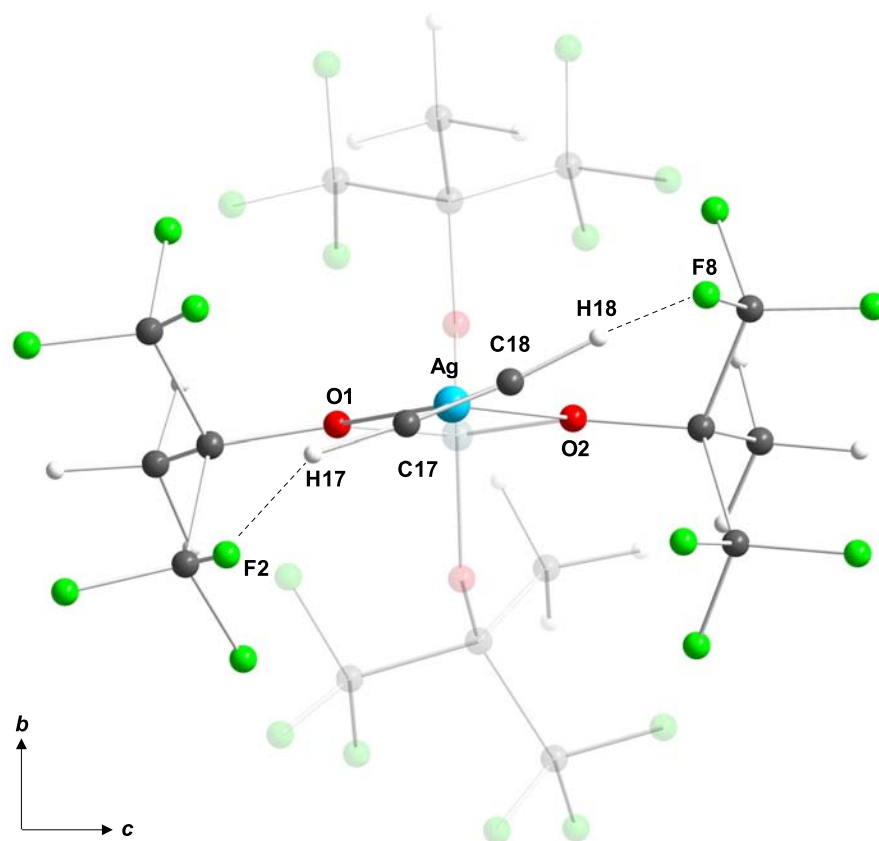
Strukturverfeinerungen mit Hilfe eines flexiblen Multipolmodells [5, 37–40, 102] ergaben eine detaillierte Beschreibung der statischen Ladungsdichteverteilung  $\rho(\vec{r})$ , wie auch präzise geometrische Parameter, die eine detaillierte Beschreibung der Bindungsanteile innerhalb des  $M(\eta^2\text{-Ligand})$ -Fragments zulässt [92]. Abbildung 2.9 zeigt eine ORTEP-Darstellung des Moleküls. Die  $\text{AgC}_2$ -Ebene und die  $\text{Al-O1-O2}$ -Ebene des Anions liegen möglicherweise aufgrund von Packungseffekten im Molekulkristall verdreht zueinander vor (schwache intermolekulare  $\text{H} \cdots \text{F}$ -Kontakte:  $\text{H17} \cdots \text{F9}$  2.1653(1) Å;  $\text{H18} \cdots \text{F1}$  2.3328(1) Å). Im isolierten Molekül in der Gasphase ist die  $\text{H}_2\text{C}_2\text{-Ag-O}_2$ -Einheit, wie DFT-Rechnungen vorhersagen, planar [92]. Aufgrund des sterischen Anspruchs des schwach koordinierenden Anions können die Fluor-Atome F2 und F8 mit den Wasserstoff-Atomen der Acetylen-Einheit in Wechselwirkung treten (siehe Abbildung 2.10). Es finden sich schwache intramolekulare  $\text{H} \cdots \text{F}$ -Kontakte von 2.598(19) Å ( $\text{H18} \cdots \text{F8}$ ) und 2.684(16) Å ( $\text{H17} \cdots \text{F2}$ ). In Tabelle 2.4 sind die Bindungsabstände und topologischen Parameter des Silber-Acetylen-Fragments wiedergegeben. Ein vollständiges Nummerierungsschema sowie die entsprechenden Tabellen sind im Experimentaltel (Kapitel 4.5.1) zu finden.

Bindung	Methode	Abstand [Å]	$\rho(\vec{r})$ [ $\text{e}/\text{\AA}^3$ ]	$-L(\vec{r})$ [ $\text{e}/\text{\AA}^5$ ]	Elliptizität $\epsilon$
$\text{Ag(1)-C(17)}$	Experiment	2.3074(8)	-	-	-
	Theorie	2.3421	-	-	-
$\text{Ag(1)-C(18)}$	Experiment	2.3088(8)	-	-	-
	Theorie	2.3431	-	-	-
$\text{TCP (3,-1)}$	Experiment	-	0.47	5.51	1.17
$\text{TCP (3,-1)}$	Theorie	-	0.41	5.63	3.90
$\text{C(17)-C(18)}$	Experiment	1.2089(12)	2.80	-29.58	0.05
$\text{(BCP (3,-1))}$	Theorie	1.2142	2.71	-28.58	0.08

**Tab. 2.4:** Vergleich ausgewählter Bindungslängen und topologischer Parameter innerhalb des  $M(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)$ -Fragments von **6**, wie sie aus einer Multipolverfeinerung der experimentellen Elektronendichte, sowie aus einer DFT-Rechnung unter Verwendung der B3LYP/CRENBL(Ag)/6-311G(d,p)-Näherung erhalten wurden. Mit TCP wird der bindungskritische Punkt zwischen Metallzentrum und  $\text{C}_2\text{H}_2$ -Einheit bezeichnet (siehe Abbildung 2.11).



**Abb. 2.9:** Strukturmodell von **6** im Kristall basierend auf hochaufgelösten Röntgenstrukturdaten bei 10(1) K. Die Schwingungsellipsoide sind mit 50%-Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Zur besseren Übersichtlichkeit wurde nur das relevante Molekülfragment gekennzeichnet.



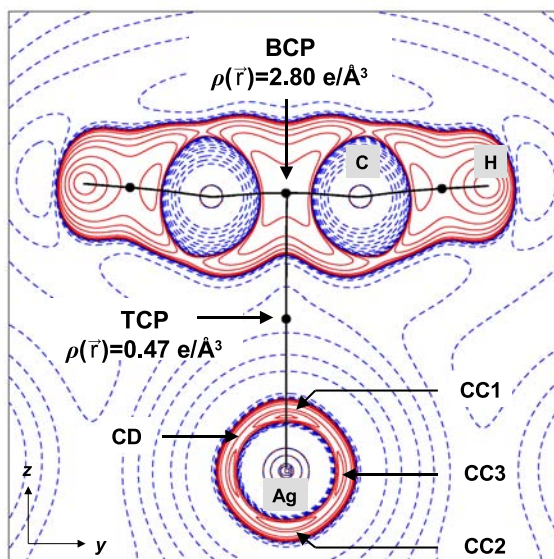
**Abb. 2.10:** Kugel-Stab-Darstellung von **6** im Kristall mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $a$ -Achse. Die intramolekularen  $H \cdots F$ -Kontakte sind als gestrichelte Linien zu sehen. Das im Hintergrund liegende Molekülfragment ist zur besseren Übersicht transparent gezeigt.

Die resultierende  $C\equiv C$ -Bindungslänge von 1.209(1) Å weist eine sehr gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Modell (1.214 Å) (B3LYP/ECP(Ag)/6-311G(d,p) [84, 85, 87, 88, 103]), sowie mit der rotverschobenen experimentellen Raman- $C\equiv C$ -Streckschwingungsfrequenz von **6** bei  $1914\text{ cm}^{-1}$  auf [92] (freies Acetylen:  $1974\text{ cm}^{-1}$  [101]). Auch ein direkter Vergleich mit der  $C\equiv C$ -Bindungslänge von 1.193(6) Å, die von McMullan durch Neutronenbeugung an festem Acetylen bei 15 K bestimmt wurde [104], ist im Einklang mit einer durch die Koordination an das Metall hervorgerufene Verlängerung der  $C\equiv C$ -Bindung in **6**. Weiterhin kann man erkennen, dass die Acetylen-Einheit nicht mehr linear ist. Die Wasserstoffatome sind deutlich abgewinkelt und der Interplanarwinkel beträgt  $4.96(9)^\circ$  vom Wasserstoffatom H17 zur CC-Bindungsachse. Der entsprechende Winkel zum Wasserstoffatom H18 beträgt  $5.96(9)^\circ$ . Durch diese strukturellen Informationen erhält man den ersten Hinweis auf die Bindungssituation zwischen dem Metallzentrum und der Kohlenstoffeinheit. Eine Aufweitung der CC-Bindung und das Abwinkeln der Wasserstoffatome sind nach dem DCD-Modell mit kovalenten Bindungsanteilen bestehend aus  $\sigma$ -Hin- und  $\pi$ -Rückbindung im Einklang.

In Abbildung 2.11 ist die experimentelle Konturkarte von  $L(\vec{r})$  in der  $AgC_2$ -Ebene, sowie der Verlauf der entsprechenden Bindungspfade dargestellt. Die experimentellen Bindungspfade in **6** zeigen einen T-förmigen Verlauf, was auf den ersten Blick auf eine rein elektrostatische Bindung zwischen einem geschlossenschaligen  $Ag^I$ -Kation und dem Acetylenliganden hindeutet. Demzufolge sind die beiden bindungskritischen Punkte der Ag-C-Bindungen und der ringkritische Punkt des Metall-Kohlenstoff-Rings zu einem einzelnen (3,-1)-bindungskritischen Punkt verschmolzen, der im Folgenden als TCP bezeichnet wird ( $\rho(\vec{r})_{TCP} = 0.47 [0.41]\text{ eÅ}^{-3}$ ; theoretische Werte unter Verwendung der B3LYP/CRENBL(Ag)/6-311G(d,p)-Näherung in eckigen Klammern). Aufgrund der strukturellen Veränderungen, wie die Aufweitung der CC-Bindung und das Abwinkeln der Wasserstoffatome im Acetylenliganden, kann man jedoch erste Rückschlüsse ziehen, dass keine rein ionischen Bindungsverhältnisse vorliegen, sondern in Einklang mit der Beschreibung nach dem DCD-Modell, orbitale Wechselwirkungen an der Bindung zwischen Silber und Acetylen-Einheit beteiligt sind. Eine Aussage über den Charakter der Bindung anhand der Struktur (T- oder V-Form)



des Bindungspfades zu machen, erscheint deshalb wenig sinnvoll.



**Abb. 2.11:** Isokonturliniendarstellung von  $L(\vec{r})$  von **6** in der  $\text{AgC}_2$ -Ebene. Die Konturwerte entsprechen  $0, \pm 2.0 \times 10^n, \pm 4.0 \times 10^n, \pm 8.0 \times 10^n \text{ e}/\text{\AA}^5$  ( $n=0, \pm 3, \pm 2, \pm 1$ ), zusätzliche Konturlinien sind bei  $270$  und  $350 \text{ e}/\text{\AA}^5$  eingefügt; positive und negative Werte sind mit durchgezogenen bzw. mit gestrichelten Linien markiert. BCPs sind durch Kreise dargestellt, während der T-förmige Bindungspfad als durchgezogene schwarze Linie gezeichnet ist. Die Pfeile markieren die CCs und CDs in der Valenzregion des Metallatoms.

In der Literatur herrscht eine unterschiedliche Meinung bezüglich der Aussagekraft der Form des Bindungspfades. Im Rahmen einer aktuellen Veröffentlichung [94] wird die Natur der Silber-Acetylen-Bindung in **6** von Krapp und Frenking u.a. aufgrund des T-förmigen Bindungspfades, bei dem keine separierten bindungskritischen Punkte für die Silber-Kohlenstoff-Bindungen vorliegen, als rein elektrostatisch klassifiziert. Diese Argumentation steht in Einklang mit einer früheren Veröffentlichung von Frenking *et al.* aus dem Jahr 1996 [79], in der bei den Verbindungen  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_2)]^+$  und  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$  jeweils T-förmige Bindungspfade gefunden wurden und die Wechselwirkungen zwischen Metall und Ligand als rein elektrostatisch klassifiziert wurden. Hertwig *et al.* konnten allerdings im selben Jahr mittels theoretischer Studien an den Verbindungen  $[\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ ) zeigen, dass die Vergrößerung der Basissätze am Liganden von DZP auf TZP Niveau von einem T-

förmigen zu einem V-förmigen Bindungspfad führt [97]. Damit wird deutlich, dass bereits geringfügige Änderungen bezüglich der Qualität des gewählten Basissatzes aus einer T-förmigen Struktur des Bindungspfades eines Übergangsmetall- $\pi$ -Komplexes einen im Zuge des DCD-Modells zu erwartenden Bindungspfad mit V-förmiger Struktur machen können und umgekehrt. Hertwig *et al.* stellten weiterhin fest, dass alle drei Übergangsmetall-Verbindungen große kovalente Metall-Kohlenstoff-Bindungsanteile aufweisen. Ein T-förmiger Bindungspfad schließt somit die Präsenz eines kovalenten Anteils in diesen  $\pi$ -Komplexen nicht grundsätzlich aus. Die  $d^{10}$   $[M(C_2H_2)]$   $\pi$ -Komplexe der Metalle der 10. Gruppe ( $M = Ni, Pd$ ) zeigen, wie aus DFT-Rechnungen (BP86/ZORA/QZV4P-Näherung) abzuleiten ist, einen V-förmigen Verlauf des Bindungspfades. Betrachtet man die Dichte an den RCPs ( $0.94 \text{ e}/\text{\AA}^3$  für  $M = Ni$  und  $0.80 \text{ e}/\text{\AA}^3$  für  $M = Pd$ ) und BCPs ( $0.97 \text{ e}/\text{\AA}^3$  für  $M = Ni$  und  $0.77 \text{ e}/\text{\AA}^3$  für  $M = Pd$ ) [93], dann kann man dort nur sehr geringe Unterschiede in  $\rho(\vec{r})$  an den kritischen Punkten finden, was den Verlauf des Bindungspfades äußerst flexibel gestaltet und auf das Vorhandensein der beiden orbitalen Wechselwirkungen, der  $\sigma$ -Donor und der  $\pi$ -Rückbindung im Rahmen des DCD-Modells zurückzuführen ist. Anhand dieser Beispiele kann man erkennen, dass bereits geringe Variationen der Elektronendichte in einem solchen System ausreichen, um dem Bindungspfad einen qualitativ anderen Verlauf zu geben. Diese Ergebnisse sind zudem in Übereinstimmung mit einer aktuellen experimentellen Ladungsdichtestudie an den Übergangsmetall-Carbidern  $Sc_3TC_4$  ( $T = Fe, Co$ ) [105]. Deren Struktur lässt sich durch eindimensionale  $[FeC_4]$ -Polyanionenketten beschreiben, die in eine Scandium Matrix eingebettet sind. Es finden sich zwei unabhängige Scandium-Atome, die jeweils individuelle  $ScC_2$ -Einheiten bilden. Dort liegen beide Arten von Bindungspfaden, sowohl der zyklische, als auch der T-förmige Pfad für die  $ScC_2$ -Einheiten im Festkörper gleichzeitig vor, obwohl keine signifikanten geometrischen Unterschiede in den individuellen  $ScC_2$ -Einheiten [105] zu erkennen sind.

Die Unterschiede zwischen einer rein ionischen Bindung und einer kovalenten Bindung können besser verstanden werden, wenn zusätzlich energetische Aspekte berücksichtigt werden. In einer dazu geeigneten Methode, die von Cremer und Kraka [44] vorgeschlagen wurde, wird die elektronische kinetische Energiedichte,  $T(\vec{r})$ , und die elektronische

potentielle Energiedichte,  $V(\vec{r})$ , im Bezug auf  $\nabla^2\rho(\vec{r})$  an den bindungskritischen Punkten analysiert. Dies geschieht mittels des von Bader [106] abgeleiteten Zusammenhangs zwischen  $\nabla^2\rho(\vec{r})$  und den Energiedichten  $2T(\vec{r}) + V(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{4m}\nabla^2\rho(\vec{r})$ . Für kovalente Bindungen wurde gezeigt, dass die Gesamtenergiedichte  $H(\vec{r}) = T(\vec{r}) + V(\vec{r})$  typischerweise negativ ist [44, 45]. Die alleinige Interpretation der Gesamtenergiedichte ist aber ebenfalls nicht zur Beurteilung der Bindung ausreichend. Um zwischen kovalenter und elektrostatischer Bindung zu unterscheiden, ist es zusätzlich nötig, die aus der topologischen Analyse erhaltenen Werte von  $\rho(\vec{r})$  und  $L(\vec{r})$  an den bindungskritischen Punkten zu untersuchen.

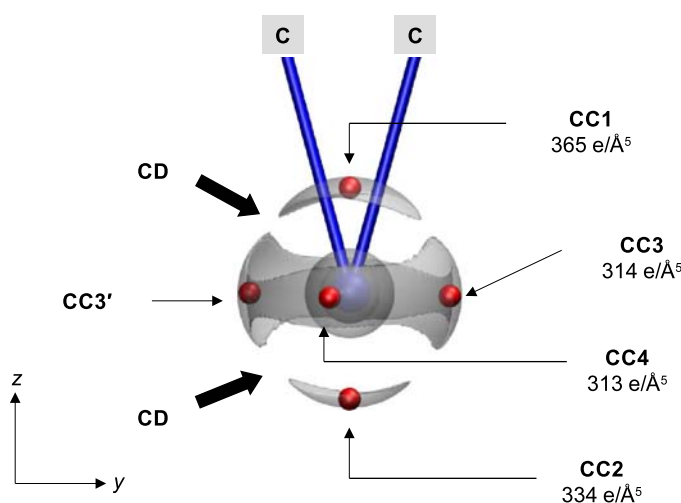
Am bindungskritischen Punkt zwischen dem Silberatom und dem Zentrum der CC-Bindung (TCP) findet sich ein negativer Wert von  $-0.06$  Hartree/ $\text{\AA}^3$  für die Gesamtenergiedichte  $H(\vec{r})$  und ein positiver Wert von  $+5.51$  e/ $\text{\AA}^5$  für  $-L(\vec{r})$ , was wiederum als Hinweis für eine elektrostatische Wechselwirkung [79, 94], bzw. polare kovalente Bindung gilt [7]. Ein positiver Wert des Laplaceoperators schließt somit kovalente Bindungsanteile zwischen Metall und Acetylen- oder Olefin-Ligand nicht aus. Die bereits im vorigen Kapitel 2.4 erwähnte Verbindung  $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{C}_2\text{H}_4)]$ , die von Frenking *et al.* [81] als Prototyp eines DCD-Olefin-Komplexes angesehen wird, zeigt folglich am W-C-BCP ebenfalls einen positiven Wert von  $-L(\vec{r})$ , wie auch einen leicht negativen Wert für  $H(\vec{r})$  von  $-0.09$  Hartree/ $\text{\AA}^3$ . Auch bei den bereits beschriebenen experimentellen Ladungsdichtestudien von  $\text{Ni}(\text{COD}_2)$  und  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{dbpe}]$  1 lässt sich ein positiver Wert ( $+5.6$  bzw.  $+8.4$  e/ $\text{\AA}^5$ ) von  $-L(\vec{r})$  an den Metall-Kohlenstoff-BCPs feststellen [10, 78]. Ein Beispiel an dem diese Diskrepanz wohl am deutlichsten wird, ist das Kohlenstoffmonoxid CO. Auch dort besitzt  $-L(\vec{r})$  am BCP einen positiven Wert von  $+6.6$  e/ $\text{\AA}^5$  [7] und die Bindung zwischen dem Kohlenstoff- und dem Sauerstoffatom lässt sich kaum als elektrostatisch ohne kovalenten Anteil betrachten, was klar zeigt, dass ausgehend von einem positiven Wert von  $-L(\vec{r})$  nicht unmittelbar eine Aussage über den Charakter der Bindung getroffen werden kann. Vielmehr können die Werte von  $\rho(\vec{r})$  und  $L(\vec{r})$  an den bindungskritischen Punkten nicht unabhängig voneinander betrachtet werden [7]. Um eine Klassifizierung der Bindungsverhältnisse vorzunehmen sind demnach beide Werte heranzuziehen. Für *closed shell interactions*, also elektrostatische Wechselwirkungen, sollte der Wert von  $\rho(\vec{r})$  am BCP (zusätzlich zu einem positiven Wert von  $-L(\vec{r})$ ) relativ

niedrig sein ( $< 0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ). Diese Bedingung ist allerdings im Fall der  $4d^{10}$  Silber-Verbindung **6** nicht erfüllt. Die experimentelle Dichte am TCP ist mit  $\rho(\vec{r}) = 0.47 \text{ e}/\text{\AA}^3$  zwar geringer als in der entsprechenden  $4d^{10}$  DCD-Verbindung  $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_2)]$  ( $\rho(\vec{r}) = 0.79 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ) [93], aber dafür signifikant größer als die des rein elektrostatischen  $\pi$ -Komplexes  $[\text{Na}(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$  ( $\rho(\vec{r}) < 0.1 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ) [107]. Auch bei der korrespondierenden Acetylen-Verbindung aus der fünften Periode,  $[\text{Rb}(\text{C}_2\text{H}_2)]^+$ , zeigt sich ebenfalls ein deutlich kleinerer Wert von  $\rho(\vec{r})$  am TCP ( $0.07 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ) [93].  $[\text{Rb}(\text{C}_2\text{H}_2)]^+$  stellt eine Verbindung mit klar elektrostatischer Wechselwirkung zwischen Metall und Acetylen-Einheit dar. Dies zeigt unmissverständlich, dass die Werte von  $\rho(\vec{r})$  und  $L(\vec{r})$  an den bindungskritischen Punkten immer in Verbindung miteinander diskutiert werden und dass geeignete Referenzsysteme mit einbezogen werden müssen.

Bisher konnte gezeigt werden, dass die Beurteilung der chemischen Bindung allein anhand der Topologie des Bindungspfades unzulänglich ist, da sich bei  $3d^{10}$  und  $4d^{10}$  Systemen allgemein sehr flache Bereiche in der Elektronendichte zwischen Metallatom und Ligand finden und schon geringfügige Änderungen Einfluss auf die Struktur des Pfades nehmen können. Die Bindung allein anhand von Vorzeichen isoliert betrachteter topologischer Parameter zu klassifizieren hat ebenfalls keine allgemeine Gültigkeit, wie an einigen Beispielen bewiesen wurde. Die Werte von  $\rho(\vec{r})$  und  $L(\vec{r})$  in Verbindung mit der Gesamtenergiedichte  $H(\vec{r})$  sind immer im Zusammenhang zu sehen und weisen in **6** deutlich auf das Vorliegen kovalenter Bindungsanteile hin. Zusammenfassend kann daher gesagt werden, dass aufgrund der strukturellen Veränderungen in der Acetylen-Einheit, wie Aufweitung der C-C-Bindung und Abwinkeln der Wasserstoffatome, und der bisher diskutierten topologischen Parameter eine rein elektrostatische Wechselwirkung zwischen Silberatom und Acetylen-Ligand ausgeschlossen werden kann. Im Folgenden soll nun zusätzlich die Polarisierung des Metallzentrums untersucht werden und eine Beziehung zu den orbitalen Wechselwirkungen nach dem DCD-Modell hergestellt werden.

Die Topologie von  $L(\vec{r})$  zeigt eine klare Polarisierung des Silberatoms. Entlang der Ag-C-Bindungsrichtung kann man ausgeprägte Bereiche beobachten, in denen die Elektronendichte lokal verarmt ist (in Abbildung 2.11 und 2.12 mit CD bezeichnet). Die in Abbil-

dung 2.12 dargestellte Isokonturoberfläche von  $L(\vec{r})$  weist sechs Regionen lokal konzentrierter Elektronendichte auf, wobei  $L(\vec{r})$  im Bereich des Metallatoms (parallel zur C-C-Bindungsachse) nahezu zylindersymmetrisch strukturiert ist, was anhand der fast identischen Werte von CC3 ( $314 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) und CC4 ( $313 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) zu sehen ist. Die Polarisierung innerhalb der Molekülebene und entlang der C-C-Bindungsachse (CC1  $365 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$  und CC2  $334 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ) ist dagegen wesentlich stärker ausgeprägt. Eine solche Polarisierung des Metallzentrums steht zusätzlich im klaren Widerspruch zu den bereits beschriebenen theoretischen Studien, die ein rein elektrostatisches Bindungsmodell für Silber-Acetylen-Komplexe annehmen [77]. Im Fall der verwandten vierfach koordinierten Ni( $d^{10}$ )-Olefinkomplexe (siehe Kapitel 2.4) mit  $C_{2v}$ -Symmetrie wurde ein ähnliches Polarisierungsmuster gefunden [78]. In dieser Studie konnten die lokalen Ladungsverarmungszonen in der Valenzdichte des Nickel-Atoms mit der Stärke der Ligand $\leftarrow$ Metall- $\pi$ -Rückbindung korreliert werden. Dies entspricht, wie bereits ausführlich im vorhergehenden Kapitel beschrieben, einem Ladungstransfer aus dem  $b_2$ -symmetrischen  $d_{yz}$ -Orbital in das antibindende  $\pi^*$ -Orbital des Olefinliganden. Eine derartige Ligand-Metall- $\pi$ -Rückbindung ist in **6** weniger deutlich ausgeprägt als in den Ni( $d^{10}$ )-Olefinkomplexen, aber nicht vernachlässigbar. Die Rückbindung aufgrund eines kovalenten Ag-C-Bindungsanteils wird weiterhin durch den C-C-Bindungspfad der AgC<sub>2</sub>-Einheit angezeigt, der eine exozyklische Krümmung aufweist. Diese Deformation des Bindungspfades ist in der statischen Modell-Deformationsdichtekarte (Abbildung 2.13) sogar noch deutlicher zu erkennen, als bei der Betrachtung des topologischen Bindungspfades selbst (siehe Abbildung 2.11). Man kann eine deutliche Biegung der C $\equiv$ C-Bindung weg von dem Metallzentrum erkennen, da sich der Ladungsschwerpunkt nicht mehr auf der C-C-Achse befindet. Die AgCC-Einheit in **6** liegt somit als gespannter Dreiring vor, was klar auf kovalente Bindungsanteile und eine beginnende Umhybridisierung der Kohlenstoffatome von  $sp$  nach  $sp^2$  hinweist. Dies bewirkt eine exozyklische Krümmung des Bindungspfades im Bereich der C-C-Bindung, was aber die grundsätzliche Struktur des Bindungspfades, nämlich die T-Form, nicht ändert. Die geometrische Änderung resultiert offensichtlich aus der Einbeziehung des ( $2p_z$ )-Orbitals der Kohlenstoffatome in die  $\pi(\text{CC})^* \leftarrow \text{Ag}(d_{yz})$ -Rückbindung. Dieser Ladungsübertrag vom Metall zum Liganden ist wiederum ein Ausdruck der orbitalen Wechselwirkungen.

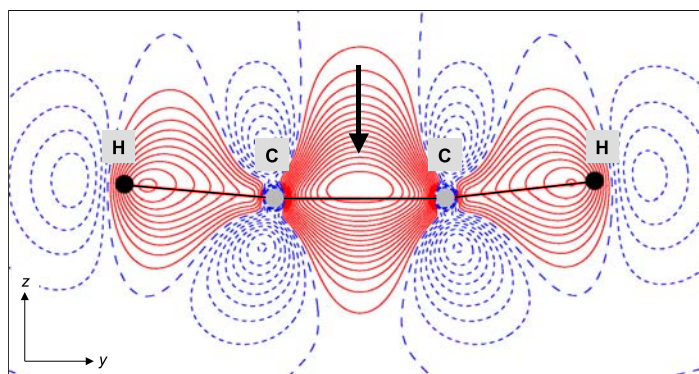


**Abb. 2.12:** Isokonturoberfläche von  $L(\vec{r})$  der experimentellen Ladungsdichte am Silberatom von **6**. Die Regionen, in denen die Ladung lokal erhöht (sechs Ladungskonzentrationen CCs) ist, sind durch rote Kugeln markiert. Die Ladungsverarmungszonen sind durch Pfeile gekennzeichnet.

Dementsprechend wird die  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung in **6** im Vergleich zu freiem Acetylen verlängert und geschwächt. Dies zeigt sich auch in einem Vergleich der experimentellen  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungstopologie von **6** mit der unkoordinierten  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung in 2,2'-Ethynylendibenzoesäure [108]:  $\rho(\vec{r})_{\text{BCP}} = 2.80$  bzw.  $3.19 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$ ,  $L(\vec{r})_{\text{BCP}} = -29.6$  bzw.  $-34.8 \text{ e}\text{\AA}^{-5}$  und  $\epsilon = 0.05$  bzw.  $0.01$ . Die erhöhte Elliptizität des  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindungspfades und die verringerte Ladungsdichte am BCP der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Einheit von **6** im Vergleich zu 2,2'-Ethynylendibenzoesäure weist deutlich auf das Vorliegen kovalenter Bindungsanteile zwischen der Acetylen-Einheit und dem Silberatom hin. Der Wert der Elliptizität ist in **6** mit  $0.05$  deutlich von Null verschieden, was dem Elliptizitätswert von freiem Acetylen entspräche. Dies wiederum steht in Einklang mit dem Beginn der Umhybridisierung der Kohlenstoffatome von  $sp$  nach  $sp^2$ .

In Kapitel 2.4 wurde bereits dargelegt, dass die zum Metall gerichteten bindenden Ladungskonzentration (engl.: *bonding charge concentration*, BCC) an den Kohlenstoffatomen ein Maß für die Ausprägung des  $sp^3$ -Charakters der olefinischen Bindung darstellen. Gleiches lässt sich auch auf die Kohlenstoffatome der Acetylenbindung übertragen. Aus diesem Grund





**Abb. 2.13:** Die statische Deformationsdichte der Acetylen-Einheit in **6**. Die exozyklische Krümmung ist mit einem Pfeil gekennzeichnet. Die Darstellung erfolgt in der gleichen Orientierung wie in Abbildung 2.11. Die schwarzen Linien sind Verbindungslinien zwischen den Atomen und keine Bindungspfade.

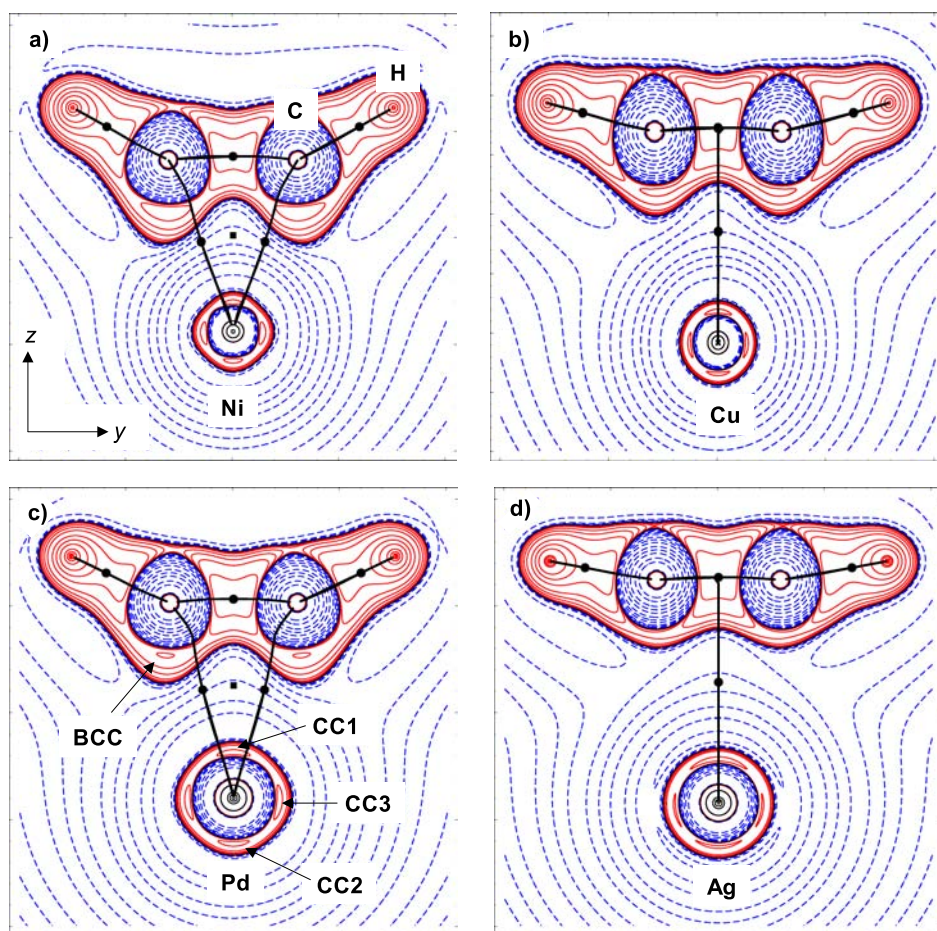
werden die Modellsysteme  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_2)]$  **9**,  $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_2)]$  **10**,  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_2)]^+$  **11** und  $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_2)]^+$  **12** zur Betrachtung herangezogen <sup>1)</sup>. Bei der Analyse von  $L(\vec{r})$  der totalen Elektronendichte zeigen die Acetylen-Liganden in den Modellsystemen **9**, **10** und **11** eine bindende Ladungskonzentration am Kohlenstoff (in Abbildung 2.14c mit BCC gekennzeichnet) entlang der M-C-Bindungsachse, die im Fall der Silber-Verbindungen **6** und **12** fehlt. Sowohl in der experimentellen (siehe Abbildung 2.11) als auch in der theoretischen Ladungsdichteanalyse (siehe Abbildung 2.14d) zeigen sich in  $L(\vec{r})$  keine bindungsgerichteten Ladungskonzentrationen an den Acetylen-Kohlenstoffatomen. In Kapitel 2.4 wurde erläutert, dass das Ausmaß dieser bindenden Ladungskonzentrationen (BCCs) am Kohlenstoff-Atom zur Klassifizierung der Metallzentren im Bezug auf ihr  $\pi^*(\text{C}_2\text{H}_2) \leftarrow M(d_{yz})$ -Rückbindungs-Vermögen dient. Betrachtet man nun den Betrag dieser BCCs an den Kohlenstoff-Atomen der Referenzsysteme, dann kann man folgende Abstufung finden:  $\text{Ni}$  ( $11.6 \text{ e}/\text{\AA}^5$ ) >  $\text{Pd}$  ( $8.8 \text{ e}/\text{\AA}^5$ ) >  $\text{Cu}^+$  ( $4.5 \text{ e}/\text{\AA}^5$ ) >  $\text{Ag}^+$  (0). Der kovalente Bindungsanteil nimmt somit vom Nickel-Komplex zum Silber-Komplex hin ab. In Abbildung 2.14 kann man deutlich die Verringerung der Ausprägung der BCCs entsprechend der angegebenen Reihenfolge erkennen.

<sup>1)</sup> Für die Modellsysteme **9**, **10**, **11** und **12**, sowie die Referenzsysteme  $[\text{K}(\text{C}_2\text{H}_2)]^+$  **13** und  $[\text{Rb}(\text{C}_2\text{H}_2)]^+$  **14** wurden DFT-Rechnungen unter Verwendung der BP86/ZORA/QZV4P-Näherung [109–113] mit dem Programmpaket ADF [114–117] in Kooperation mit Dr. G. Eickerling durchgeführt.

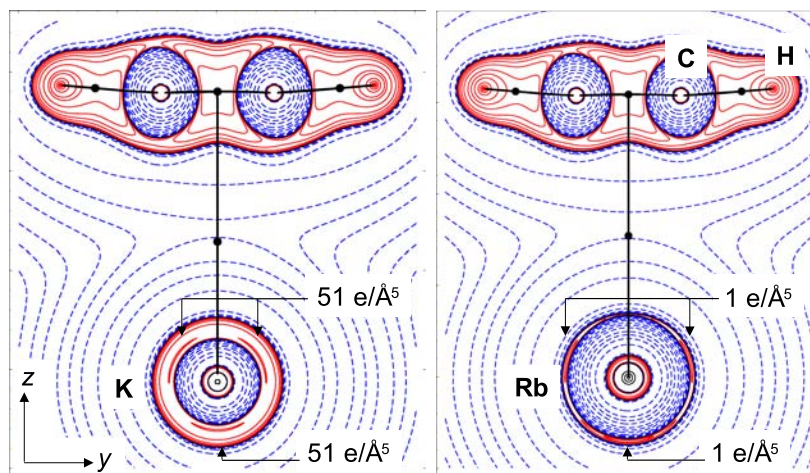
Krapp und Frenking [94] zufolge kann die bereits beschriebene Polarisierung der Ladungsdichte am Silberatom in **6** auch als Ergebnis einer rein induktiven Wechselwirkung der anisotropen Ladungsdichteverteilung des Acetylenliganden interpretiert werden. Dies kann jedoch anhand eines Vergleichs der oben genannten Modellsysteme **9**, **10**, **11** und **12** mit geeigneten Referenzsystemen widerlegt werden. Abbildung 2.14 zeigt Isokonturliniendarstellungen von  $L(\vec{r})$  der  $3d^{10}$  und  $4d^{10}$  Verbindungen **9**, **10**, **11** und **12**, in Abbildung 2.15 ist eine Isokonturliniendarstellung von  $L(\vec{r})$  der Referenzsysteme  $[\text{K}(\text{C}_2\text{H}_2)]^+$  **13** und  $[\text{Rb}(\text{C}_2\text{H}_2)]^+$  **14**, die rein elektrostatische  $3d^0$ - bzw.  $4d^0$ -Komplexe darstellen, zu sehen. Dort zeigt sich im Vergleich zu den  $3d^{10}$ - bzw.  $4d^{10}$ -Verbindungen lediglich eine schwache axiale Polarisierung *trans* zum Liganden. Die beiden lokalen Ladungskonzentrationen, die in Richtung des Liganden zeigen beruhen auf einer ringförmigen Region lokaler Ladungsanhäufung, die um die Alkalimetall-( $\text{C}_2\text{H}_2$ )-Achse zentriert ist. Im Gegensatz dazu weisen die  $3d^{10}$ - bzw.  $4d^{10}$ -Verbindungen eine wesentlich komplexere Strukturierung von  $L(\vec{r})$  auf. Hier sind ausgeprägte Ladungsverarmungszonen in der  $yz$ -Ebene zu finden, die in Richtung der Liganden zeigen. Dies ist in Übereinstimmung mit dem erwarteten Ladungsübertrag, der aus der  $\pi^*(\text{C}_2\text{H}_2) \leftarrow M(d_{yz})$  ( $M = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Pd}, \text{Ag}$ ) Rückbindung im Rahmen des DCD-Modells resultiert. Die Darstellungen von  $L(\vec{r})$  der experimentellen Ladungsdichtestudie von **6** in Abbildung 2.11 und Abbildung 2.12 zeigen ganz ähnliche Verarmungszonen in der  $yz$ -Ebene. Allerdings ist die  $\pi^*(\text{C}_2\text{H}_2) \leftarrow \text{Ag}(d_{yz})$ -Rückbindung weniger ausgeprägt als in dem Gruppe 10 Analogon  $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_2)]$ .

Aus diesen Gründen ist eine detaillierte Beschreibung der Natur der Silber-Acetylen-Bindung in der aus dem Experiment erhaltenen Struktur von **6** und dem Modellsystem **12** nur unter Berücksichtigung von orbitalen Wechselwirkungen möglich und nicht mit einem vereinfachenden Bild der elektrostatischen Wechselwirkung in Einklang zu bringen. Somit erweist sich die Analyse der in der Valenzschale auftretenden lokalen Ladungskonzentrationen als ein wertvolles Instrument zur Untersuchung schwacher Bindungswechselwirkungen. Bei der hier experimentell untersuchten Verbindung  $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)][\text{A}]$  ( $[\text{A}] = [\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_2(\text{CH}_3)\}_4]$ ) **6** konnte anhand der topologischen Parameter und des Polarisationsmusters auf die Natur der Wechselwirkungen zwischen Metallatom und Acetyleneinheit geschlossen werden. Damit wurde erstmals auf Grundlage einer experimentellen La-





**Abb. 2.14:** Isokonturliniendarstellung von  $L(\vec{r})$  von den Referenzsystemen  $[M(C_2H_2)]$  ( $M = \text{Ni}$  **9**,  $\text{Pd}$  **10**) und  $[M(C_2H_2)]^+$  ( $M = \text{Cu}$  **11**,  $\text{Ag}$  **12**) in der  $MC_2$ -Ebene (BP86/ZORA/QZV4P-Näherung). Mit CC 1 - 3 sind die lokalen Ladungskonzentrationen in der Molekülebene gekennzeichnet. Die Konturwerte entsprechen  $0, \pm 2.0 \times 10^n, \pm 4.0 \times 10^n, \pm 8.0 \times 10^n \text{ e}\text{\AA}^{-5}$  ( $n=0, \pm 3, \pm 2, \pm 1$ ), zusätzliche Konturlinien sind in a) bei 1200 anstelle von  $800 \text{ \AA}^{-5}$  und in b) bei 280 anstelle von  $200 \text{ \AA}^{-5}$  eingefügt; positive und negative Werte sind mit durchgezogenen, roten bzw. mit gestrichelten, blauen Linien markiert. BCPs bzw. TCPs sind durch Kreise dargestellt, RCPs als Kästchen, während der Bindungspfad als durchgezogene schwarze Linie gezeichnet ist. Bei Vorliegen eines T-förmigen Bindungspfades wird der  $M-(C_2H_2)-(3,-1)$  kritische Punkt als TCP gekennzeichnet. DFT-Rechnungen unter Verwendung der BP86/ZORA/QZV4P-Näherung.



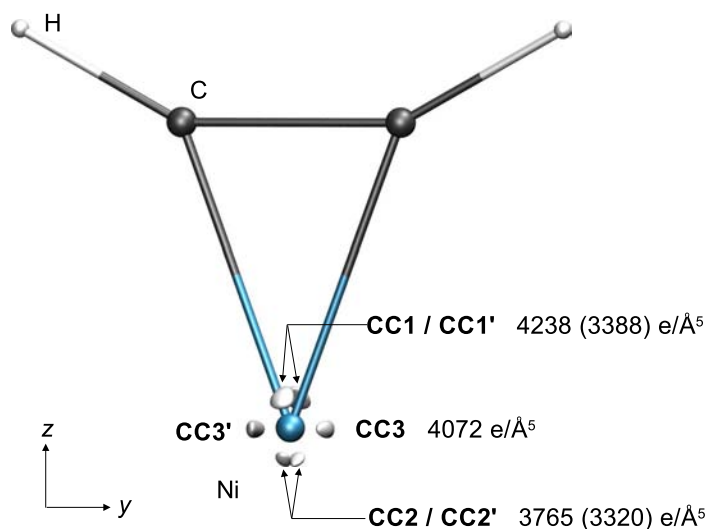
**Abb. 2.15:** Isokonturliniendarstellung von  $L(\vec{r})$  von  $[K(C_2H_2)]^+$  **13** (links) und  $[Rb(C_2H_2)]^+$  **14** (rechts) in der  $MC_2$ -Ebene. Die Konturwerte entsprechen  $0, \pm 2.0 \times 10^n, \pm 4.0 \times 10^n, \pm 8.0 \times 10^n \text{ e}\text{\AA}^{-5}$  ( $n=0, \pm 3, \pm 2, \pm 1$ ). Zusätzliche Konturlinien sind bei 50 an Stelle von  $40 \text{ \AA}^{-5}$  für **13** und bei 0.65 und 0.85 an Stelle von 0.4 und  $0.8 \text{ \AA}^{-5}$  für **14** eingefügt. DFT-Rechnungen unter Verwendung der BP86/ZORA/QZV4P-Näherung.

dungsdichtestudie gezeigt, dass die Wechselwirkung zwischen dem Silberatom und der Acetylen-Einheit nicht auf einer rein elektrostatischen Bindung beruht. Bei der Analyse von  $L(\vec{r})$  der totalen Elektronendichte zeigte sich, dass das aufgrund der kovalenten Bindungsanteile resultierende Polarisationsmuster im Fall der unkoordinierten  $[M(C_2H_2)]^{(+)}$ -Modellverbindungen eine Aufspaltung der zum Liganden gerichteten und der vom Liganden abgewandten Ladungskonzentrationen innerhalb der  $xz$ -Ebene aufweist. Diese Beobachtung in  $L(\vec{r})$  ist weder bei den experimentellen noch bei den aus quantenchemischen Rechnungen erhaltenen totalen Elektronendichten von Verbindungen mit Co-Ligand zu machen. So liegen in dem resultierenden Polarisationsmuster von **6** und auch in den im vorigen Kapitel untersuchten Nickel-Olefin-Verbindungen **1, 2, 4** und **5** die Maxima CC1 und CC2 auf der  $z$ -Achse. Die Untersuchung dieser Feinstrukturierung in  $L(\vec{r})$  am Metallatom mittels einzelner Orbitalbeiträge ist Gegenstand des folgenden Kapitels.

## 2.6 MO-Betrachtung

In den beiden vorangegangenen Kapiteln wurden die Bindungsverhältnisse in Metall( $\eta^2$ -Olefin)- und Metall( $\eta^2$ -Acetylen)-Komplexen anhand der experimentell zugänglichen Systeme  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{dbpe}]$  **1** und  $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)][\text{A}]$  ( $[\text{A}] = [\text{Al}\{\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)_2\}_4]$ ) **6** untersucht. Da im Rahmen dieser Diskussion die Ausbildung von Ladungskonzentrations- bzw. Ladungsverarmungszonen am Zentralmetall als Observablen zur Beschreibung der chemischen Bindungsverhältnisse identifiziert wurden, soll die Feinstrukturierung von  $L(\vec{r})$  nun anhand von einfachen Modellsystemen eingehender untersucht werden. Um den rechnerischen Aufwand so gering wie möglich zu gestalten und eine Interpretation zu erleichtern, möchte man grundsätzlich von großen Molekülen wie  $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)_2\}_4]$  **6** zu kleineren Modellsystemen abstrahieren, in denen die wesentliche Wechselwirkung, d.h. die Metall-Kohlenstoff-Bindung ohne den Einfluss von Co-Liganden untersucht werden kann. Besonders in Fällen wie dem Silber-Acetylen-Komplex **6**, bei dem bereits explizit von einem schwach koordinierenden Anion (WCA) gesprochen wird, sollte der Einfluss des Co-Liganden auf die Metall-Olefin, bzw. Metall-Acetylen-Bindung gering sein. In allen Systemen, sowohl den Olefin-, als auch den Acetylen-Systemen, erhält man als globales Polarisationsmuster in der  $yz$ -Ebene vier Regionen lokal konzentrierter Ladung, wie in den vorhergehenden Kapiteln in den Abbildungen 2.4 und 2.11 zu sehen ist. Es zeigt sich, dass die zum Liganden gerichtete (CC1) und vom Liganden abgewandte Ladungskonzentration (CC2) in **6** auf der molekularen  $z$ -Achse liegen. Bei den bereits im vorigen Kapitel diskutierten Modellsystemen  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_2)]$  **9**,  $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_2)]$  **10**,  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_2)]^+$  **11** und  $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_2)]^+$  **12** tritt zu dem gerade erwähnten globalen Polarisationsmuster eine zusätzliche Feinstrukturierung auf. Im Fall dieser Modellsysteme, die keinen Co-Liganden besitzen, sind die beiden CCs (CC1 und CC2) innerhalb der  $xz$ -Ebene symmetrisch zur  $yz$ -Ebene aufgespalten [118] (siehe Abbildung 2.16). Diese Feinstrukturierung zeigt sich allerdings nur in den Systemen **9**, **10** und **11**. Im Fall der Silber-Verbindung **12** findet man keine Aufspaltung von CC1, sondern nur eine sehr geringe Aufspaltung der CC2, der *trans* zum Liganden gerichteten Ladungskonzentration. Diese zusätzlichen Aufspaltungen bleiben bei der bloßen Betrachtung der zweidimensionalen Darstellung von  $L(r)$  (Isokonturliniendarstellungen) verborgen. Im Folgenden soll nun anhand einer MO-Beschreibung die Ursache dieser zusätzlichen Auf-

spaltung im Polarisationsmuster des Metallatoms der  $[M(C_2H_x)]^{(+)}$ -Verbindungen ( $M = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Cu}, \text{Ag}$ ) ( $x = 2, 4$ ) geklärt werden. Die Elektronendichten für die MO-Betrachtung dieser Modellsysteme wurden mittels B3LYP/CRENBL( $M$ )/6-311G(d)-Näherung erhalten ( $M = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Cu}, \text{Ag}$ ) [84, 85, 88, 103, 119].



**Abb. 2.16:** Isokonturoberflächendarstellung der totalen Elektronendichte von **9** bei  $L(\vec{r}) = 3470 \text{ e}/\text{\AA}^3$  mit dem Nummerierungsschema der Ladungskonzentrationen. Die angegebenen Werte sind die der CCs ((3,-3) kritischen Punkte). In Klammern sind die Werte der Sattelpunkte angegeben, die im Fall der CC1/CC1' und CC2/CC2' die beiden aufgespaltenen Konzentrationen verbinden.

In Abbildung 2.16 ist eine Isokonturoberflächendarstellung von  $L(\vec{r})$  von **9** mit den auftretenden Ladungskonzentrationen und dem im Folgenden verwendeten Nummerierungsschema der CCs zu sehen. Man kann deutlich eine Aufspaltung der CCs 1 und 2 in der  $xz$ -Ebene erkennen. Die verwendeten Modellsysteme, sowohl die der Olefin- als auch die der Acetylen-Komplexe, besitzen  $C_{2v}$  Symmetrie, daher wird für die beiden parallel zur C-C-Bindungsachse auftretenden CC3 und CC3' jeweils nur ein Wert angegeben. Die aufgespaltenen CCs ((3,-3) kritische Punkte) werden durch Sattelpunkte verbunden, deren Werte in Abbildung 2.16 in Klammern angegeben sind.

Die Analyse der in der Valenzschale von Übergangsmetallatomen auftretenden lokalen Ladungskonzentrationen sowie die Partitionierung der totalen Elektronendichte hat sich bereits in dem vorhergehenden Kapitel 2.4 als wertvolles Werkzeug zur Untersuchung schwacher Bindungswechselwirkungen erwiesen. Wie dort schon gezeigt wurde, spielt die Untersuchung einzelner Orbitalbeiträge eine zentrale Rolle für das Verständnis der auftretenden Polarisationsmuster in  $L(\vec{r})$  der Ladungsdichteverteilung am Übergangsmetall. Daher wird im Folgenden das Polarisationsmuster der Valenzelektronendichte der Metalle anhand der Modellsysteme **9**, **10**, **11**, **12** und der unkoordinierten Nickel-Olefin-Verbindung  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)]$  **15** im Detail diskutiert. Um den Ursprung und die Natur der lokalen Ladungskonzentrationen und deren zusätzliche Aufspaltung zu untersuchen und zu verstehen, werden einzelne Molekülorbitale und Molekülorbital-Summen der verschiedenen Modellsysteme analysiert. Die Partitionierung der Elektronendichte gemäß dem MO-Ansatz ermöglicht eine wesentlich detailliertere Diskussion der Topologie der Elektronendichte und durch die Analyse einzelner MOs ist es möglich,  $L(\vec{r})$  ohne den dominierenden Teil der Rumpfelektronendichte auszuwerten. Dadurch treten die auf die Bindungsbildung von Metall und Kohlenstoff zurückzuführenden Effekte deutlicher hervor. Weiterhin können die in der totalen Elektronendichte auftretenden Polarisierungseffekte den einzelnen an der Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkung beteiligten Orbitalen zugeordnet werden <sup>2)</sup>.

Wie Eingangs bereits erwähnt, zeigen nicht nur die unkoordinierten Metall-Acetylen-Komplexe die zusätzliche Strukturierung in  $L(\vec{r})$ , sondern auch unkoordinierte Metall-Olefin-Verbindungen [118]. Daher soll zunächst der Nickel-Olefin-Komplex  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)]$  **15** untersucht werden, um die Bindungsbeschreibung nach dem DCD-Modell anhand der orbitalen Beiträge nachzuvollziehen und die Ursache der Feinstrukturierung zu finden. Im Anschluß soll nach der selben Vorgehensweise die Aufspaltung in den Acetylen-Komplexen **9**, **10**, **11** und **12** analysiert werden. Als erster Schritt findet eine Partitionierung der totalen Elektronendichte anhand der Molekülorbitale statt. Die Art der an der Bindung beteiligten Orbita-

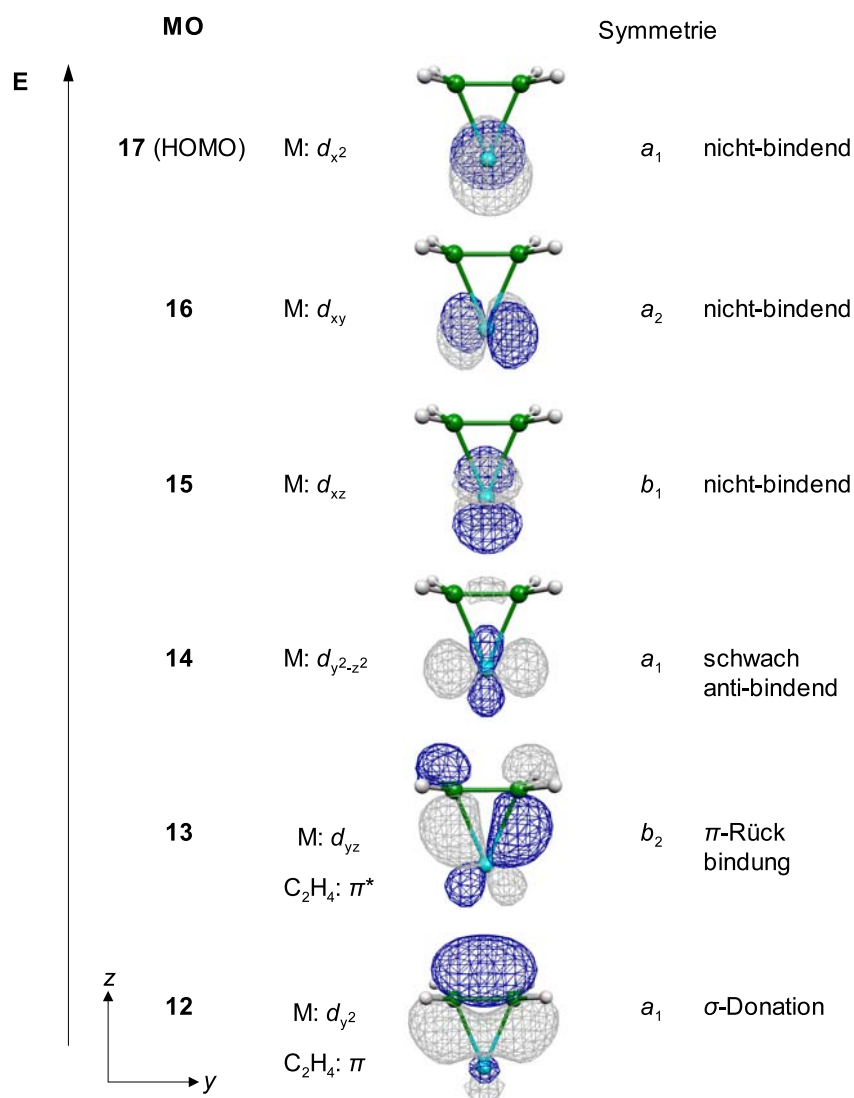
---

<sup>2)</sup> Dabei kam das in GAUSSIAN03 implementierte NBO-Programm zum Einsatz [86]. Zusätzlich wurde das Programmpaket NBO2WFN verwendet, das die topologische Analyse der Elektronendichten sowohl von einzelnen MOs als auch von MO-Summen erlaubt. Dieses Programmpaket wurde an unserem Lehrstuhl von Dr. D. Shorokhov entwickelt [120].



le lässt sich aus einem MO Diagramm des Olefin-Modellsystems ableiten. Abbildung 2.17 zeigt das qualitative MO Diagramm des Modellsystems **15**. Dargestellt sind nur die Molekülorbitale, die einen ausgeprägten  $d$ -Charakter am Metall zeigen. Es finden sich insgesamt sechs Molekülorbitale dieser Art. Das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) ist MO 17, ein entlang der  $x$ -Achse orientiertes,  $d_{z^2}$ -artiges nichtbindendes Molekülorbital ( $M: d_{x^2}$ ). MO 11 (HOMO-6) beschreibt bereits die C-H-Bindung und zeigt nur mehr einen sehr geringfügigen  $d$ -Beitrag des Metallzentrums. In Abbildung 2.17 kann man die beiden Molekülorbitale 12 und 13 als diejenigen identifizieren, die sich mit dem Orbitalbild des DCD-Modells in Einklang bringen lassen. In MO 13 ist die Überlappung des  $d_{yz}$ -Orbitals des Metalls mit dem antibindenden  $\pi$ -Orbital des Olefin-Liganden zu erkennen, welches die  $M \rightarrow L$ -Rückbindung beschreibt. MO 12 zeigt die  $\sigma$ -Donation des besetzten, bindenden  $\pi$ -Orbitals des Liganden in ein unbesetztes  $d_{z^2}$ -Orbital am Metallzentrum.

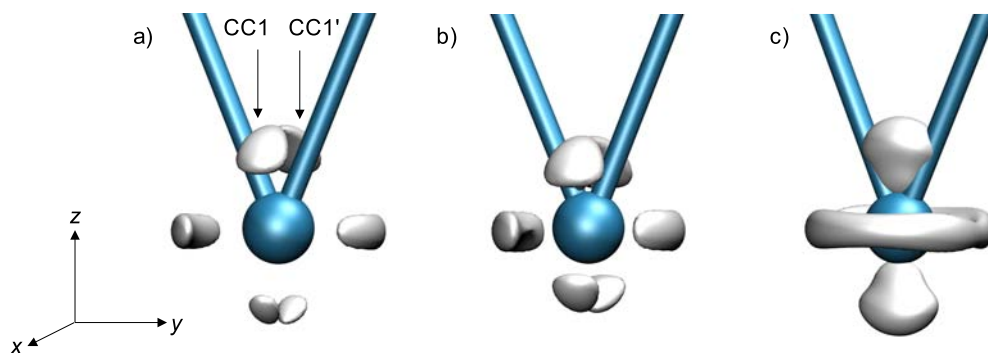
Das globale Polarisationsmuster am Metallatom zeigt vier Ladungskonzentrationen innerhalb der  $yz$ -Ebene, die gerade auf diese MOs 12 und 13 zurückzuführen sind (siehe Kapitel 2.4 und [78]). Ausgehend von einer vollständig besetzten sphärisch-symmetrischen  $d$ -Schale der  $d^{10}$ -Systeme entstehen durch den Ladungstransfer im Rahmen des DCD-Modells Regionen mit lokal konzentrierter bzw. lokal verarmter Ladungsdichte. Durch diesen Ladungsübertrag aus dem  $d_{yz}$ -Orbital des Metalls zum Olefin-Liganden ist die Dichte am Metallzentrum in Richtung der Orbitallappen lokal verarmt. Das entsprechende antibindende MO mit  $d_{yz}$ -Charakter am Metallatom, das für einen Ausgleich der Ladungsverarmungszonen in der  $yz$ -Richtung sorgen könnte, ist nicht besetzt. Bei der hier betrachteten Verbindung **15** spalten die Ladungskonzentrationen CC1 und CC2 jeweils in der  $xz$ -Ebene auf, so dass sechs CCs in der Valenzregion des Metallzentrums vorliegen. Betrachtet man nun die in Abbildung 2.17 dargestellten Molekülorbitale genauer, so zeigt sich, dass ausschließlich das nichtbindende MO 15 mit  $d_{xz}$ -Charakter geeignete Symmetrie aufweist um eine zusätzliche Aufspaltung innerhalb der  $xz$ -Ebene (CCs out of plane) in dem in Abbildung 2.16 gezeigten Polarisationsmuster von  $L(\vec{r})$  zu verursachen. Damit lässt sich sagen, dass die nichtbindenden, bzw. schwach antibindenden Molekülorbitale mit  $d_{xz}$ - (MO 15) und  $d_{y^2-z^2}$ -Charakter (MO 14) Einfluss auf die Aufspaltung der Ladungskonzentrationen CC1 und CC2 in der Valenzregion (siehe Abbildung 2.18) des Metallatoms nehmen können, da die resultieren-



**Abb. 2.17:** Isodichtekonturoberflächendarstellung der zwei dominant an der Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkung beteiligten MOs und der vier nicht- bzw. schwach antibindenden metallzentrierten Orbitale mit  $d$ -Charakter in **15** ( $\rho(r) = 0.05$  a.u.).

de Dichte dieser MOs direkt am Metallzentrum konzentriert ist und deren Orbitallappen in Richtung  $z$  bzw. der  $xz$ -Ebene ausgerichtet sind. Bei den bindenden Molekülorbitalen ist die resultierende Dichte dagegen über einen großen Teil des Moleküls delokalisiert und damit ist deren Beitrag zur Valenzelektronendichte des Metallzentrums entsprechend weniger konzentriert. Dies entspricht auch dem Bild, die Krümmung der Elektronendichte als einen Druck anzusehen, der lokal auf die Elektronendichteverteilung ausgeübt wird. Ist  $L(\vec{r}) > 0$  wird die Ladung verglichen mit ihrem Mittelwert lokal stärker kontrahiert. An Orten, an denen  $L(\vec{r}) < 0$  ist, liegt die Elektronendichte hingegen lokal verdünnt vor.

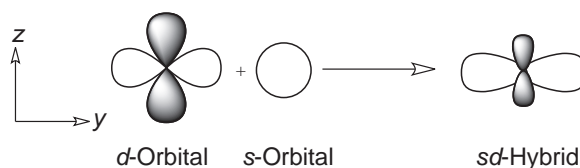
Vergleicht man nun  $L(\vec{r})$  der gesamten Elektronendichte (Abbildung 2.18a) mit  $L(\vec{r})$  der aufsummierten Elektronendichte der MOs 12 bis 17 (Abbildung 2.18b) von **15**, so ist deutlich zu erkennen, dass die Aufspaltung nach wie vor präsent ist. Damit kann gezeigt werden, dass das globale Polarisationsmuster inklusive der Aufspaltungen der CC1 und CC2 durch diese sechs MOs repräsentiert wird. Wird der Dichteanteil des  $d_{xz}$ -artigen MOs 15 von der aufsummierten Dichte der MOs 12 bis 17 abgezogen, so zeigt sich keine Aufspaltung innerhalb der  $xz$ -Achse mehr und die Ladungskonzentrationen CC1 und CC2 treten nun in Richtung der  $z$ -Achse auf (Abbildung 2.18c).



**Abb. 2.18:** Isokonturoberflächendarstellung von  $L(\vec{r})$  von a) der totalen Elektronendichte ( $L(\vec{r}) = 3450 \text{ e}/\text{\AA}^5$ ), b) der Summe der resultierenden Elektronendichte der MOs 12 bis 17 ( $L(\vec{r}) = 2900 \text{ e}/\text{\AA}^5$ ) und c) Summe der MOs 12 bis 17 ohne MO 15 ( $L(\vec{r}) = 3450 \text{ e}/\text{\AA}^5$ ) des Modellsystems **15**.



Das ursprüngliche Polarisationsmuster kommt durch den Abzug des nichtbindenden MO 15 mit  $d_{xz}$ -Charakter vollständig zum Erliegen und zeigt ein qualitativ anderes Muster. Damit wird deutlich, dass die Polarisation durch MO 15 aufgrund der lokalisierten Dichte im Bereich der Orbitallappen bestimmt wird und dieses Molekülorbital den dominierenden Beitrag im Vergleich zu MO 14 zum Polarisationsmuster liefert. Das  $a_1$ -symmetrische MO 14 zeigt nur einen geringen Ladungsdichtebeitrag in  $z$ -Richtung, da es sich hier um ein  $sd$ -Hybridorbital handelt (siehe Abbildung 2.19). Durch die Beimischung des sphärisch-symmetrischen  $s$ -Orbitals werden die Orbitallappen des  $d$ -Orbitals in  $z$ -Richtung verringert, während sie in  $y$ -Richtung verstärkt werden. In MO 15 können aus Symmetriegründen ( $b_1$ ) keine  $s$ -Orbitale beimischen. Aufgrund dessen liefert MO 15 den dominanteren Beitrag, der die Aufspaltung in der  $xz$ -Ebene hervorruft.

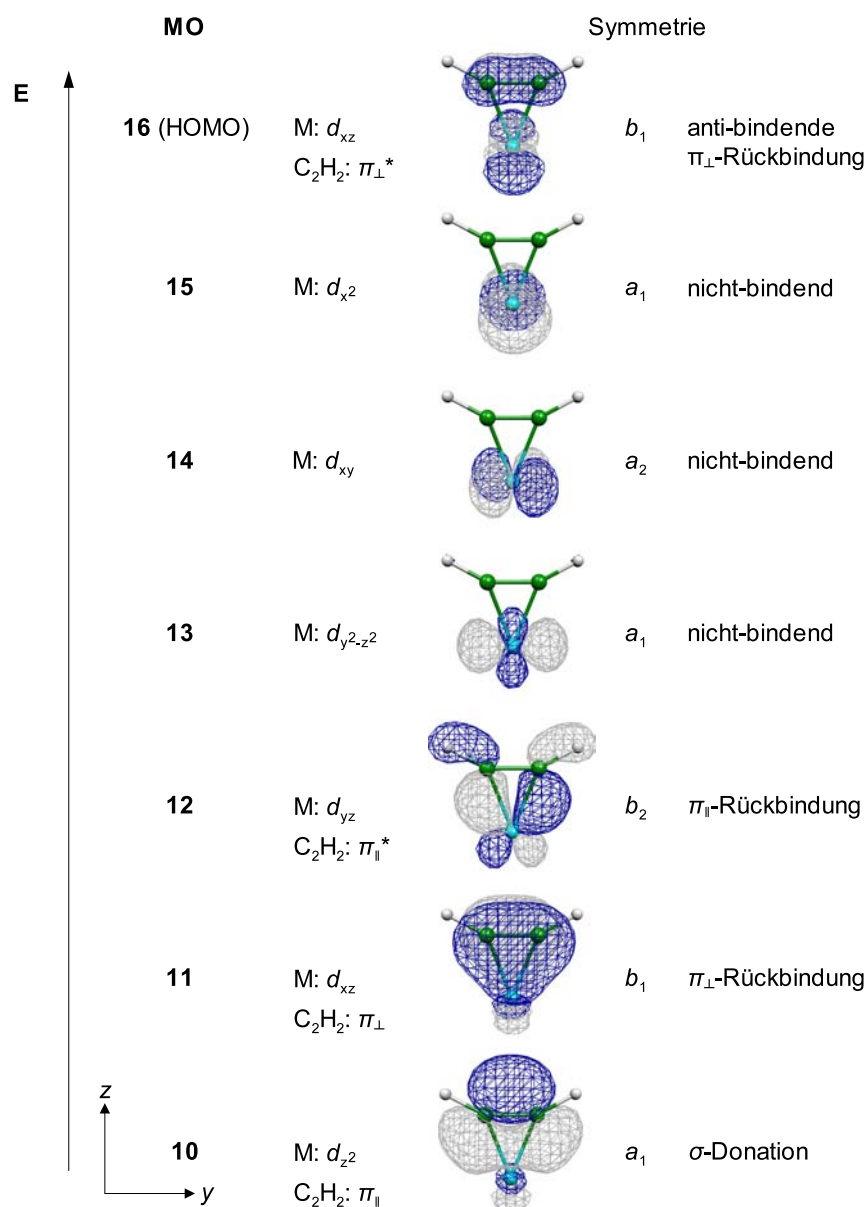


**Abb. 2.19:** Schematische Darstellung der Bildung eines  $sd$ -Hybridorbitals (MO 14 in 15).

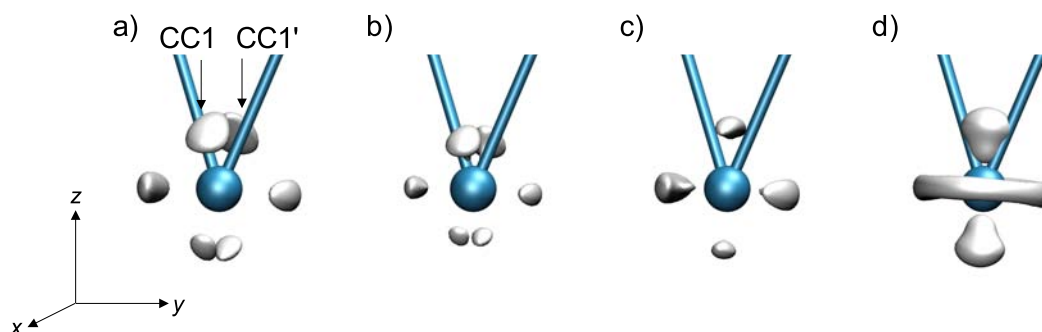
Anhand der gleichen Methode soll nun die Aufspaltung im Nickel-Acetylen-Komplex **9** analysiert werden. Um die beiden Systeme **15** und **9** (beide  $C_{2v}$ -Symmetrie) vergleichen zu können, erfolgt die Partitionierung der Gesamtdichte nach der gleichen Vorgehensweise. Abbildung 2.20 zeigt das qualitative MO Diagramm des Modellsystems **9**. Dargestellt sind ebenfalls nur die Molekülorbitale, die signifikanten  $d$ -Charakter am Metallzentrum zeigen. Das höchste besetzte Molekülorbital (HOMO) ist im Fall der Nickel-Acetylen-Verbindung **9** ein antibindendes MO mit  $b_1$  Symmetrie und  $d_{xz}$ -Charakter am Metallatom (MO 16). Es lassen sich sechs weitere MOs mit relevantem  $d$ -Beitrag finden. MO 9 (HOMO-7) beschreibt bereits die Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindung und zeigt nur noch einen äußerst geringfügigen  $d$ -Beitrag des Metallzentrums. Aus diesem Grund ist dieses MO und die energetisch tiefer liegenden MOs nicht mehr dargestellt und werden auch nicht weiter berücksichtigt.

Durch die Partitionierung in die einzelnen Orbitalbeiträge kann das zusätzliche  $\pi_{\perp}$  DCD-Rückbindungsorbital der Metall-Acetylen-Wechselwirkung identifiziert werden (siehe Abbildung 2.8), welches durch das MO 11 mit  $d_{xz}$ -Charakter am Nickelatom repräsentiert wird. Innerhalb der dargestellten Molekülorbitale zeigt sich jetzt allerdings, dass zwei MOs geeignete Symmetrie besitzen, die Aufspaltung in  $L(\vec{r})$  in der  $xz$ -Ebene hervorzurufen, nämlich das eben erwähnte zweite DCD-MO 11 und das antibindende MO 16. Bei beiden handelt es sich um Orbitale mit  $b_1$  Symmetrie und  $d_{xz}$ -Charakter am Nickelatom, die senkrecht zur  $M\text{-C-C}$ -Ebene liegen. Im Fall der Olefin-Verbindung **15** liegt dagegen lediglich ein nichtbindendes MO mit  $Ni(d_{xz})$ -Charakter vor (MO 15 in Abbildung 2.17). Anhand des MO-Schemas zeigt sich, dass das antibindende MO 16 in **9** besetzt ist und damit gemeinsam mit dem bindenden MO 11 eine Aufspaltung der CC1 und CC2 hervorrufen kann. In der Tat zeigt das Polarisationsmuster am Nickelatom (Abbildung 2.21a), dass in **9** qualitativ die gleiche Feinstrukturierung, wie in der Olefin-Verbindung **15** mit aufgespaltenen Ladungskonzentrationen CC1 und CC2, vorliegt.

Um herauszufinden, welchen Beitrag diese MOs zu der Aufspaltung liefern, werden zunächst wieder die sieben relevanten MOs aufsummiert und als dreidimensionale Isokonturoberfläche von  $L(\vec{r})$  (Abbildung 2.21b) dargestellt. Im Vergleich zu  $L(\vec{r})$  der gesamten Elektronendichte des Moleküls (Abbildung 2.21a) zeigt sich qualitativ die gleiche Strukturierung von  $L(\vec{r})$  um das Metallatom. Bei der Subtraktion des resultierenden Elektronendichteanteils des MO 11, das den  $\pi_{\perp}$ -Rückbindungsanteil im Acetylen-Komplex repräsentiert, wird die Aufspaltung der Ladungskonzentrationen CC1 und CC2 in der  $xz$ -Ebene unterdrückt. Jedoch sind beide Ladungskonzentrationen immer noch in der  $xz$ -Ebene elongiert (siehe Abbildung 2.21c). Erst nach Abzug des resultierenden Dichteanteils des HOMO (MO 16), das ebenfalls  $Ni(d_{xz})$ -Charakter aufweist, sind die lokalen Ladungskonzentrationen CC1 und CC2 nahezu vollständig zylindersymmetrisch entlang der  $z$ -Achse ausgerichtet (Abbildung 2.21d). Damit konnte gezeigt werden, dass die  $\pi_{\perp}$ -Rückbindungskomponente als Signatur (Aufspaltung der axialen Ladungskonzentrationen CC1 und CC2) identifiziert und möglicherweise auch quantifiziert (Betrag der Ladungskonzentrationen CC1/CC1' bzw. CC2/CC2') werden kann.



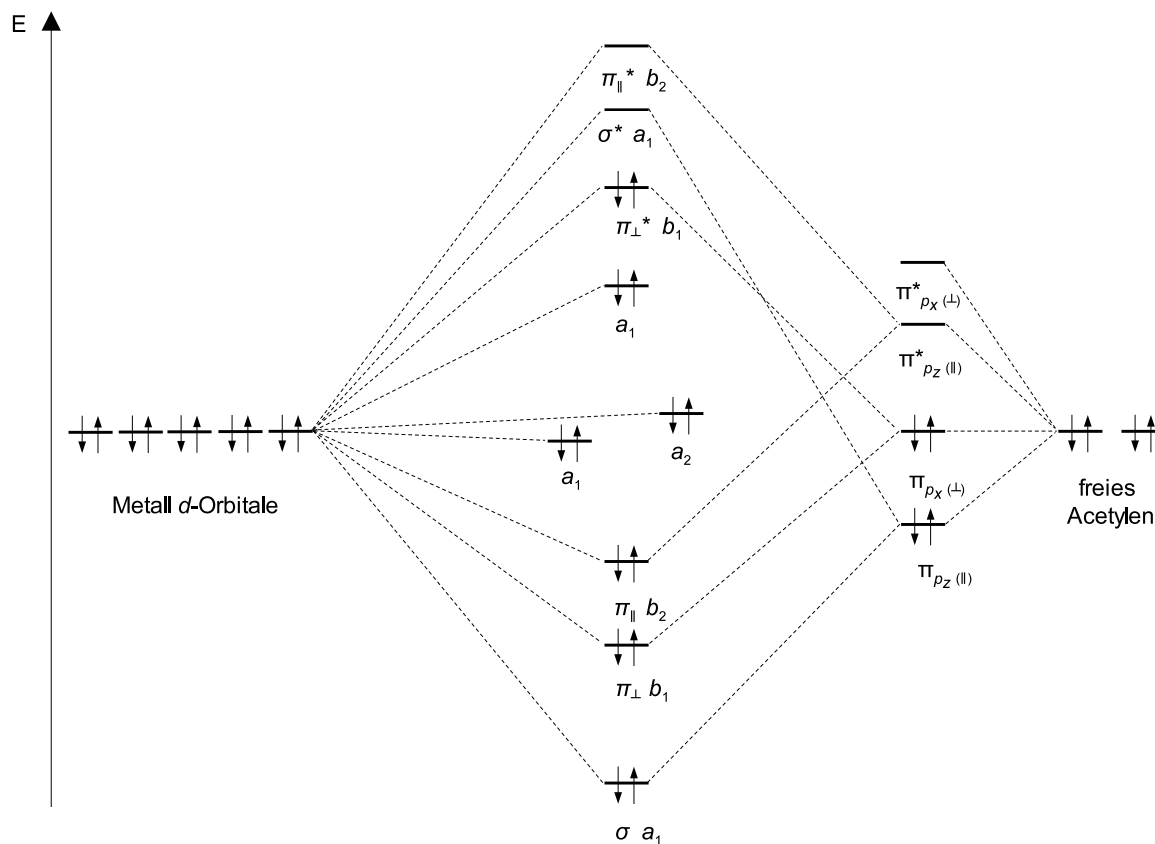
**Abb. 2.20:** Isodichtekonturoberflächendarstellung der drei dominant an der Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkung beteiligten MOs und der vier nicht- bzw. antibindenden metallzentrierten Orbitale mit  $d$ -Charakter in **9** ( $\rho(\mathbf{r}) = 0.05$  a.u.).



**Abb. 2.21:** Isokonturoberflächendarstellung von  $L(\vec{r})$  von a) der totalen Elektronendichte ( $L(\vec{r}) = 3500 \text{ e}/\text{\AA}^5$ ), b) der Summe der Dichte der an der Metall-Kohlenstoff-Wechselwirkung beteiligten MOs 10 bis 16 ( $L(\vec{r}) = 3250 \text{ e}/\text{\AA}^5$ ) c) Summe der MOs 10 bis 16 ohne MO 11 ( $L(\vec{r}) = 2900 \text{ e}/\text{\AA}^5$ ) und d) Summe der MOs 10 bis 16 ohne MO 16 ( $L(\vec{r}) = 3250 \text{ e}/\text{\AA}^5$ ) des Modellsystems **9**.

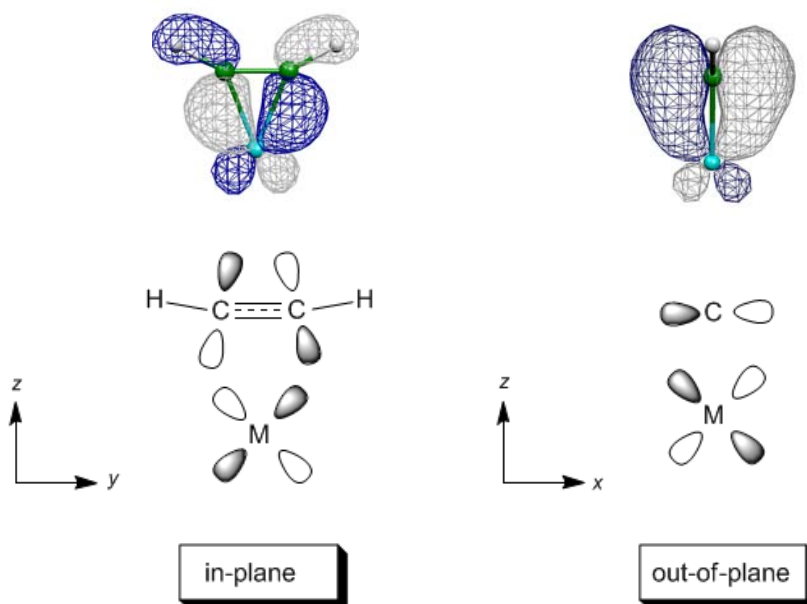
In Abbildung 2.22 ist ein qualitatives MO-Diagramm von **9** dargestellt. Man kann erkennen, dass die Aufspaltung der beiden MOs  $\pi_{\parallel}$  und  $\pi_{\parallel}^*$  (in plane) mit  $d_{yz}$ -Charakter größer ist, als die der beiden MOs  $\pi_{\perp}$  und  $\pi_{\perp}^*$  (out of plane) mit  $d_{xz}$ -Charakter am Metall, wodurch das antibindende  $\pi_{\parallel}^*$  MO nicht mehr besetzt ist. Auf Grund dessen dominiert die  $\pi_{\parallel}$ -Rückbindungskomponente gegenüber der  $\pi_{\perp}$ -Rückbindung. Die Dominanz der  $\pi_{\parallel}$ -Rückbindung, die sich durch eine signifikante Überlappung der beiden  $p_z$ -Orbitale des Kohlenstoffs mit dem  $d_{yz}$ -Orbital des Metalls äußert, bewirkt zudem die Abwinkelung der H-C-C-H Einheiten innerhalb der Molekülebene (Abbildung 2.23 links). Dagegen trägt die  $\pi_{\perp}$ -Rückbindung aus Symmetriegründen nicht zur Abwinkelung des Acetylenfragments bei (Abbildung 2.23 rechts). Sowohl in den Modellsystemen als auch in dem experimentell zugänglichen System **6** findet man deshalb, dass das koordinierte Acetylen nicht mehr linear, sondern mit einem C-C-H Winkel ungleich Null vorliegt.

Bisher konnte gezeigt werden, dass sowohl im Olefin-System **15** als auch im Acetylen-System **9** Molekülorbitale vorliegen, die geeignete Symmetrie besitzen, um die Aufspaltung der Ladungskonzentrationen CC1 und CC1 in der  $xz$ -Ebene zu verursachen. Durch die Analyse der Dichtebeiträge einzelner MOs zur Gesamtelektronendichte konnte verdeutlicht werden, dass letztlich Molekülorbitale mit  $d_{xz}$ -Charakter am Zentralatom diese Aufspaltung



**Abb. 2.22:** Qualitatives MO-Diagramm von **9**. Energetisch tiefer liegende MOs sind nicht dargestellt.

von CC1 und CC2 hervorgerufen. Im Olefin-Komplex **15** ist hierfür das nichtbindende MO15 verantwortlich (Abbildung 2.17), während im Acetylen-Komplex **9** das bindende MO 11 ( $\pi_{\perp}$ -Rückbindung) und das antibindende MO 16 entscheidend sind. Ein Vergleich der Modellsysteme hat aber bereits im vorherigen Kapitel gezeigt, dass diese Feinstrukturierung nur bei den Systemen **9**, **10** und **11** auftritt, die keine Co-Liganden aufweisen. Beim Silber-Acetylen-Komplex **12** hingegen findet man keine zusätzliche Aufspaltung in der  $xz$ -Ebene der ligandenzugewandten Ladungskonzentration CC1, lediglich die ligandenabgewandte CC2 zeigt eine Aufspaltung, die jedoch nur extrem schwach ausgeprägt ist (siehe Tabelle 2.5). Daher sollen im Folgenden ebenfalls die weiteren Modellsysteme **10**, **11** und **12** untersucht werden.



**Abb. 2.23:** Schematische Darstellung der Überlappung der  $\pi_{p_z}$ -Orbitale des Kohlenstoffs mit dem  $d_{yz}$ -Orbital des Metallatoms (links) und die Überlappung der  $\pi_{p_x}$ -Orbitale des Kohlenstoffs mit dem  $d_{xz}$ -Orbital des Metallatoms (rechts) in einem  $M(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)$ -Komplex.

Daher wird nun zunächst die elektronische Situation in dem isoelektronischen Gruppe 11 System  $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_2)]^+$  **11** analysiert. Es zeigt sich auch in **11** die gleiche Feinstrukturierung in der Valenzregion des Metallatoms wie in **9**. Ebenfalls das  $4d$ -Analogon von **9**, der Komplex  $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{H}_2)]$  **10**, weist eine vergleichbare Strukturierung von  $L(\vec{r})$  in der Valenzregion des Metalles auf. In Tabelle 2.5 sind die Ladungskonzentrationen CC1 bis CC3 der jeweiligen Modellsysteme **9** bis **12** angegeben, Tabelle 2.6 fasst die besetzten MOs mit signifikantem  $d$ -Charakter am Metallzentrum aller  $M$ -Acetylen-Modellsysteme zusammen. Bei der MO-Analyse der Acetylen-Verbindung des Silbers **12** treten grundlegende Unterschiede im Vergleich zu **9** bis **11** auf. Das antibindende  $\sigma^*$ -MO wird energetisch so weit abgesenkt, dass es im Gegensatz zu **9** bis **11** besetzt wird. Das nichtbindende  $a_1$ -symmetrische MO mit  $d_{x^2}$ -Charakter ist dagegen im Vergleich zu **9** bis  $11$  energetisch destabilisiert und wird nicht mehr besetzt. Dadurch liegt in **12** eine stärkere Lokalisation der Elektronendichte entlang der  $z$ -Achse vor, die der Aufspaltung der Ladungskonzentration CC1 in der  $xz$ -Ebene entgegenwirkt. Lediglich die Ladungskonzentration CC2, die auf der ligandenabgewandten Sei-

$L(\vec{r})$ [e/Å <sup>5</sup> ]		
$[M(C_2H_2)]$	M = Ni	M = Pd
CC1	3388* (4238)	640* (666)
CC2	3320* (3765)	605* (615)
CC3	4072	261
$[M(C_2H_2)]^+$	M = Cu	M = Ag
CC1	4119* (4316)	791
CC2	3888* (4096)	744* (746)
CC3	4046	733

**Tab. 2.5:**  $L(\vec{r})$  der Ladungskonzentrationen von  $[M(C_2H_2)]$  ( $M = \text{Ni } 9, \text{ Pd } 10$ ) und  $[M(C_2H_2)]^+$  ( $M = \text{Cu } 11, \text{ Ag } 12$ ), wie sie aus Rechnungen mit B3LYP/CRENBL(M)/6-311G(d)(C,H)-Näherung erhalten wurden. Die mit \* markierten Werte sind Sattelpunkte ((3,+1) kritische Punkte), die jeweils zwei CCs ober- und unterhalb der Molekülebene ((3,-3) kritische Punkte) verbinden. In diesem Fall liegen also aufgespaltene Ladungskonzentrationen CC1 und CC2 vor. Die Werte von  $L(\vec{r})$  der entsprechenden (3,-3) kritischen Punkte sind in Klammern angegeben. Die Nummerierung der CCs 1 - 3 entspricht der in Abbildung 2.16 verwendeten.

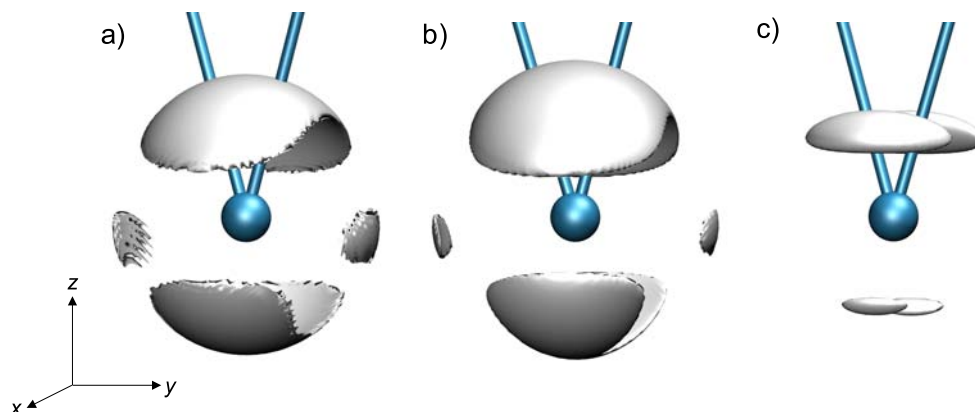
te des Silberatoms lokalisiert ist, weist eine geringfügige Aufspaltung auf (Tabelle 2.5). Die Aufspaltung von CC1 und CC2 sollte sich allerdings wiederum zeigen, wenn man den resultierenden Elektronendichteanteil des  $\sigma^*$ -MOs aus der Gesamtelektronendichte entfernt. In Abbildung 2.24a ist  $L(\vec{r})$  der totalen Elektronendichte von **12** dargestellt, Abbildung 2.24b zeigt die aufsummierten MOs 10 bis 16. Dass das antibindende  $\sigma^*$ -MO das Polarisationsmuster dominiert, wird in Abbildung 2.24c verdeutlicht. Hier ist der Dichtebeitrag dieses MO 15 von der Summe der Beiträge der MOs 10 bis 16 subtrahiert worden. Nach Entfernen des Beitrags von MO 15 von der Gesamtelektronendichte tritt die Aufspaltung innerhalb der  $xz$ -Ebene wieder hervor, da das Polarisationsmuster wieder durch die MOs dominiert wird, die überwiegenden  $d_{xz}$ -Charakter am Metallatom besitzen. Als Resultat zeigt sich in der Feinstruktur wieder die Aufspaltung der axialen Ladungskonzentrationen CC1 und CC2.

MO	Ni <b>9</b>	Pd <b>10</b>	Cu <b>11</b>	Ag <b>12</b>
16	$\pi_{\perp}^*$	$a_1$	$\pi_{\perp}^*$	$\pi_{\perp}^*$
15	$a_1$	$\pi_{\perp}^*$	$a_1$	$\sigma^*$
14	$a_2$	$a_2$	$a_2$	$a_2$
13	$a_1$	$a_1$	$a_1$	$a_1$
12 - 10		$\sigma, \pi_{\perp}, \pi_{\parallel}$		

**Tab. 2.6:** MO-Besetzung (HOMO bis HOMO-3) der Modellsysteme **9**, **10**, **11** und **12** im Vergleich.

Allgemein ist zu erkennen, dass durch die Besetzung sowohl der bindenden als auch der antibindenden  $\sigma$ -MOs und  $\pi_{\perp}$ -MOs die Metall-Acetylen Bindung in **12** schwächer ist, als in den Systemen **9**, **10** und **11**, da für eine Bindungsbildung nur die  $\pi_{\parallel}$  Rückbindung (DCD-Molekülorbital mit Metall- $d_{yz}$ -Charakter) zur Verfügung steht. Das Fehlen der Stabilisierung durch die  $\pi_{\perp}$ -Bindung (out-of-plane) zeigt sich auch in den strukturellen Parametern, wie z.B. dem längsten Metall-Kohlenstoff-Abstand von 2.291 Å in **12**. In Tabelle 2.7 sind die Bindungslängen, sowie die C-C-H-Winkel  $\tau$  aller vier Modellsysteme angegeben. Der Silber-Acetylen-Komplex **12** besitzt mit 1.227 Å den kürzesten C-C-Abstand und mit 9.94° den kleinsten C-C-H-Winkel und damit die geringste Deformation der Acetyleneinheit. Dies ist auch in Übereinstimmung mit dem abnehmenden kovalenten Charakter der  $M$ -Acetylen-Bindung in Richtung der Silber-Acetylen-Bindung, die bereits im vorhergehenden Kapitel 2.5 beschrieben wurde. Mit dieser  $L(\vec{r})$ -Analyse lässt sich zeigen, dass im Silber-Acetylen-Komplex **12** im Vergleich zu den Komplexen **9** bis **11** die Polarisierung des Metallkations in axialer Richtung dominiert, da sowohl das  $\sigma$ - als auch das  $\sigma^*$ -Donor-Orbital besetzt werden. Damit kann verdeutlicht werden, dass sich die Analysen der  $L(\vec{r})$ -Karten dazu eignen, selbst geringe Unterschiede in den chemischen Bindungsverhältnissen verwandter Komplexe aufzuspüren.





**Abb. 2.24:** Isokonturoberflächendarstellung von  $L(\vec{r})$  von a) der totalen Elektronendichte ( $L(\vec{r}) = 727 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ), b) der Summe der resultierenden Dichte der MOs 10 bis 16 ( $L(\vec{r}) = 205 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ) und c) Summe der MOs 10 bis 16 ohne MO 15 ( $L(\vec{r}) = 277 \text{ e}/\text{\AA}^3$ ) des Modellsystems **12**.

$[M(\text{C}_2\text{H}_2)]^{(+)}$	Ni <b>9</b>	Pd <b>10</b>	Cu <b>11</b>	Ag <b>12</b>
M-C	1.819	2.032	1.980	2.291
C-C	1.285	1.265	1.239	1.227
C-H	1.084	1.079	1.082	1.078
$\tau$	28.67	25.66	13.62	9.94

**Tab. 2.7:** Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] und C-C-H-Winkel  $\tau$  [ $^\circ$ ] der Modellsysteme **9**, **10**, **11** und **12**.

## 2.7 Zusammenfassung

Bei der Untersuchung des Nickel-Olefin-Komplexes  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{dbpe}]$  **1** hat sich gezeigt, dass die Beurteilung der Bindungsverhältnisse in  $M(\eta^2\text{-Ligand})$ -Komplexen ausschließlich anhand der Topologie des Bindungspfades und der vorliegenden kritischen Punkte unzureichend ist. Die am Metallzentrum und an den Ligand-Kohlenstoffatomen vorliegenden Ladungskonzentrations- (CCs) und Ladungsverarmungszonen (CDs) stellen dagegen ein wesentlich empfindlicheres Maß zur Analyse kovalenter Bindungsanteile dar. In Kapitel 2.4 konnte gezeigt werden, dass der Verlauf des Bindungspfades sehr sensibel auf Veränderungen der CCs und CDs sowohl in der Valenzregion des Metalls als auch in der des Olefinliganden reagiert. Die Topologie des Bindungspfades stellt damit nur ein indirektes Maß für die Natur der zugrunde liegenden Wechselwirkung dar. Im Besonderen in strukturell und elektronisch eng verwandten Verbindungen wie  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_{10})\text{dbpe}]$  **4** und  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_{10})\text{dbpx}]$  **5** lassen sich Unterschiede in der elektronischen Struktur nur anhand der Ladungskonzentrationen und Ladungsverarmungszonen am Metallzentrum identifizieren. Dieses Analyse-Konzept wurde im Anschluss auf Metall-Acetylen-Komplexe übertragen. Mit Hilfe des experimentell zugänglichen Systems  $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)_2\}_4]$  **6** konnte erstmals anhand einer experimentellen Ladungsdichtestudie die bisher in der Literatur sehr kontrovers diskutierte Natur der Silber-Acetylen-Bindung näher untersucht werden. Durch die Verwendung eines schwach koordinierenden polyfluorierten Alkoxyaluminat-Anions war es möglich, eine stabile Verbindung zu erhalten, mittels der belegt werden konnte, dass die Wechselwirkung zwischen dem Silberatom und dem Acetylen-Liganden nicht auf einer rein elektostatischen Wechselwirkung beruht. Durch den Vergleich des experimentell zugänglichen Systems **6** mit den Modellsystemen  $[M(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)]^{(+)}$  ( $M = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Cu}, \text{Ag}$ ) konnte zudem eine Abstufung des kovalenten Bindungsanteils gefunden werden, der in der Reihenfolge  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)] > [\text{Pd}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)] > [\text{Cu}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)]^+ > [\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)]^+$  abnimmt. Ein Vergleich mit geeigneten Referenzsystemen, wie  $[\text{K}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)]^+$  und  $[\text{Rb}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)]^+$ , belegt weiterhin, dass die Polarisierung der Ladungsdichte am Silberatom in **6** nicht auf eine rein induktive Wechselwirkung der anisotropen Ladungsdichteverteilung des Acetylenliganden zurückzuführen ist, sondern auf kovalenten Bindungsanteilen beruht. Die gefundene Polarisierung am Zentralmetall kann damit als eine Observable zur Beschrei-

bung der chemischen Bindung angesehen werden. Diese topologische Analyse bietet damit den ersten experimentellen Einblick in die mikroskopischen Eigenschaften der Acetylenfixierung an Metalle der Elften Gruppe. Darüber hinaus zeigt die Stabilität der  $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)][\text{A}]$ -Verbindung **6** in der kondensierten Phase, dass neue Acetylen-speichersysteme auf Basis von Münzmetallsalzen schwach koordinierender Anionen möglich sind und untersucht werden sollten.

Durch die Partitionierung der totalen Elektronendichte mittels der LCAO-Methode konnten für die hier betrachteten Modell-Systeme mit  $d^{10}$ -Konfiguration Ursachen für die Entstehung des Polarisationsmusters am Metallzentrum geklärt werden. Die Untersuchung zeigt, dass die Beiträge einzelner Orbitale für die auftretenden Polarisationsmuster entscheidend sind. Bei den verwendeten Modellverbindungen  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)]$  **9**,  $[\text{Pd}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)]$  **10** und  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)]^+$  **11** wurde eine ungewöhnliche Feinstrukturierung im Polarisationsmuster gefunden, die bei den Systemen mit zusätzlichem Co-Ligand nicht auftritt. In dem globalen Polarisationsmuster, bestehend aus vier Ladungskonzentrationen in der  $yz$ -Ebene spalten die dem Liganden zugewandte CC1 und die dem Liganden abgewandte CC2 entlang der  $xz$ -Ebene symmetrisch auf. Diese Aufspaltung konnte mit Hilfe der Partitionierung der totalen Elektronendichte an dem Olefin-Modellsystem  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)]$  **15** aufgeklärt und einem nicht-bindenden metallzentrierten  $d_{xz}$ -artigen Orbital zugeordnet werden. Im Anschluss daran wurden die Ergebnisse auf die Acetylen-Modellsysteme übertragen und die Ursache der Aufspaltung konnte für diese ebenfalls geklärt werden. Im Gegensatz zu den Olefinkomplexen sind nun die beiden bindenden und antibindenden  $\pi_{\perp}$  Molekülorbitale für die out-of-plane Aufspaltung der axialen Ladungskonzentrationen entscheidend. Im Fall der Silber-Modellverbindung **12** ist diese Aufspaltung, bei der zum Liganden gerichteten CC, nicht zu finden, was auf das Vorliegen anderer Bindungsverhältnisse im Vergleich zu den Ni-, Pd-, und  $\text{Cu}^+$ -Acetylen-Komplexen hinweist (Besetzung des  $\sigma^*$ -Donor Orbitals). Damit konnte ein qualitatives Bild der Entstehung der Feinstrukturierung in  $L(\vec{r})$  erstellt und gezeigt werden, dass anhand des Polarisierungsmusters am Zentralmetall Rückschlüsse auf die Orbitalbesetzung zu ziehen sind.

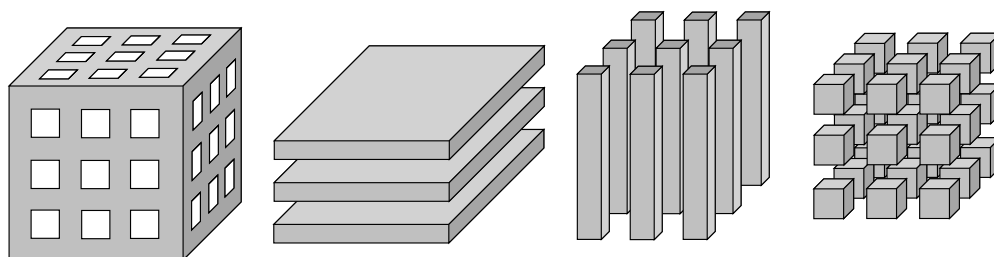


## 3 Das Hybridmaterial $\text{SnSe}_2(\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2)_x$

### 3.1 Grundlagen

#### 3.1.1 Polytypie des Wirtsgitters

Für eine Interkalation von Gastatomen, -ionen oder -molekülen sind Verbindungen geeignet, deren Strukturen über ein System aus untereinander verbundenen aber freien Gitterplätzen verfügen. Diese freien Gitterplätze müssen eine geeignete Größe besitzen, um einen Gast aufzunehmen. Die Wirte können im Bezug auf ihre Struktur unterschiedliche Dimensionen aufweisen, wie in Abbildung 3.1 dargestellt ist.



**Abb. 3.1:** Schematische Darstellung von Wirtsgittern unterschiedlicher Dimension; 3-dim. Gerüststruktur, 2-dim. Schichtstruktur, 1-dim. Kettenstruktur und 0-dim. Molekülstruktur [121].

Übergangsmetalldichalkogenide, zu deren Klasse auch das hier untersuchte Zinndiselenid  $\text{SnSe}_2$  gehört, weisen geeignete zweidimensionale Schichtstrukturen mit einer stark kovalenten Bindung innerhalb der Schichten und nur schwachen Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Schichten auf. Damit kann ein Gastmolekül zwischen die nur schwach gebundenen Schichten eingelagert werden und diese aufweiten, ohne das stabile zweidimensionale Schichtsystem zu zerstören. Eine Vielzahl dieser zweidimensionalen Übergangsmetalldichalkogenide, so auch das Zinndiselenid, zeigen das Phänomen der so genannten

*Polytypie*. Dies beruht darauf, dass eine Reihe von chemischen Verbindungen oder Elementen im festen Zustand in mehreren kristallinen Modifikationen vorkommen können. Sie unterscheiden sich dabei nur in der räumlichen Anordnung der Atome und nicht in der chemischen Zusammensetzung. Diese Eigenschaft eines Stoffes, mehr als eine Kristallform zu besitzen, wird als *Polymorphie* oder *Vielgestaltigkeit* bezeichnet und wurde 1822 erstmals von E. Mitscherlich beschrieben [122]. Im Allgemeinen ist es von thermodynamischen Größen wie Temperatur und Druck abhängig, welche der möglichen Kristallstrukturen gebildet wird. Ein besonderer Fall der *Polymorphie* wird als *Polytypie* bezeichnet, welche besonders bei Schichtverbindungen auftritt. Die Strukturen von Polytypen unterscheiden sich in der Abfolge, dem Aufbau und der Orientierung einzelner Schichten, also der Stapelfolge oder Sequenz, nicht aber in deren Zusammensetzung, d.h. die *Polytypie* ist ein Spezialfall der *Polymorphie* in nur einer Raumrichtung. Die verschiedenen Polytypen ergeben sich damit aus der Vielzahl der möglichen Stapelvarianten entlang einer kristallographischen Achse. Dabei können innerhalb einer Elementarzelle Stapelfolgen mit zum Teil sehr langen Wiederholungseinheiten entstehen. So sind z.B. für Siliziumkarbid zur Zeit über 160 verschiedene Polytypen [123] bekannt und es werden immer wieder neue, wie die 114R-SiC Modifikation mit einem Zellparameter  $c = 286.14 \text{ \AA}$ , gefunden [124]. Auch viele Metaldichalkogenide sind für ihre Stapelvarianten bekannt und zeigen eine Vielfalt von Strukturtypen. Die meisten dieser Verbindungen kristallisieren im  $\text{CdI}_2$ -, dem  $\text{MoS}_2$ -, dem Pyrit- oder dem Marcasit-Typ. Es sind auch noch weitere Strukturtypen bekannt. Eine Übersicht über die Strukturchemie der Dikalkogenide ist u.a. bei Podberezskaya *et al.* [125] zu finden. Weiterhin diskutieren Wilson und Yoffe [23, 126] ausführlich die optischen, elektrischen und strukturellen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse.

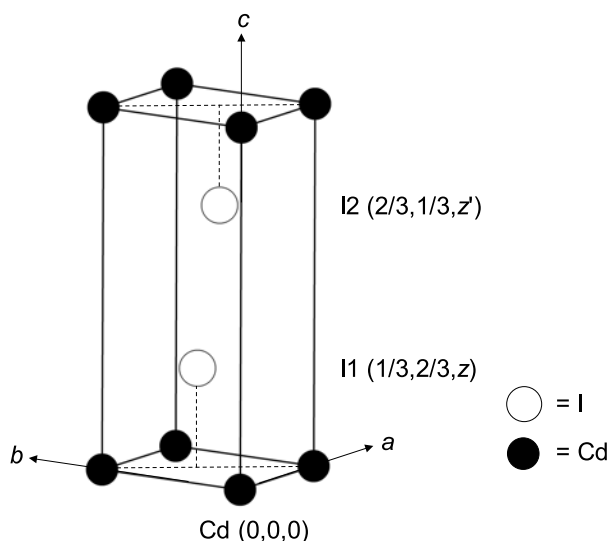
*Polytypie* kann mit dem Modell der dichtesten Kugelpackung beschrieben werden. So bilden Metaldisulfide, -selenide und -telluride, z.B. mit Übergangsmetallen der vierten, fünften und sechsten Gruppe und auch mit Zinn, Schichtstrukturen aus, in denen die Metallatome  $M$  trigonal-antiprismatische (oktaedrische) oder trigonal-prismatische Lücken besetzen. Der  $\text{CdI}_2$ -Strukturtyp wird durch hexagonal dicht gepackte Anionenschichten beschrieben, in deren Oktaederlücken jeder zweiten Schicht sich die Metallatome befinden. Im  $\text{MoS}_2$ -

Typ hingegen besetzen die Metallatome trigonal-prismatische Lücken, die Anionenschichten sind abwechselnd primitiv gestapelt (siehe Abbildung 3.4). Diese Strukturen bestehen aus  $X-M-X$  ( $X = S, Se, Te$ ) Schichtpaketen. Die Polyeder der einzelnen Schichten sind über gemeinsame Flächen verknüpft und die Stapelung der Schichten entlang der  $c$ -Richtung führt zu einer Reihe möglicher Stapelvarianten und damit zu den verschiedenen Polytypen. Diese Polytypen werden gemäß der geläufigen Notation, die von L. R. Ramsdell 1947 eingeführt wurde [127], benannt und durch unterschiedliche Abfolgen von Atomschichten repräsentiert. Um sich diese Abfolgen zu verdeutlichen, werden die Atomlagen auf eine Ebene projiziert. Für trigonale, rhomboedrische und hexagonale Schichtstrukturen wird hierfür die hexagonale  $(11\bar{2}0)$ -Fläche verwendet, die allgemeinen Atomlagen in dieser Ebene werden durch  $A|a(0, 0)$ ,  $B|b(1/3, 2/3)$ ,  $C|c(2/3, 1/3)$  definiert. Dabei ist festgelegt, dass die Lagen von Anionen mit Großbuchstaben und die Lagen von Kationen mit Kleinbuchstaben bezeichnet werden <sup>1)</sup>. Anhand des Beispiels von  $CdI_2$  soll das Prinzip dieser Notation kurz erläutert werden. Abbildung 3.2 zeigt die hexagonale Einheitszelle (EZ) von  $CdI_2$  mit den drei kristallographisch unabhängigen Atompositionen. Die Benennung der Schichtabfolge beginnt üblicherweise mit der Anionenposition A. Um daher die Lage des Anions A in den Ursprung zu setzen, muss die Einheitszelle um  $(1/3, 2/3, z)$  transformiert werden. Tabelle 3.1 gibt die Koordinaten in der hexagonalen Einheitszelle und die daraus resultierende Polytypen-Notation wieder. In Abbildung 3.3 sind die Projektionen der  $(11\bar{2}0)$ -Flächen von vier Schichtstrukturen mit ihrer Stapelfolge dargestellt.

Atom	Koordinaten in der hexagonalen EZ	Atomlage in der $(11\bar{2}0)$ -Fläche	Nomenklatur
Cd	$(0, 0, 0)$	$(1/3, 2/3)$	b
I1	$(1/3, 2/3, z)$	$(2/3, 1/3)$	C
I2	$(2/3, 1/3, z')$	$(0, 0)$	A

**Tab. 3.1:** Atomkoordinaten von  $CdI_2$  in der hexagonalen Einheitszelle, sowie Atomlagen in der  $(11\bar{2}0)$ -Fläche und Polytypie-Notation.

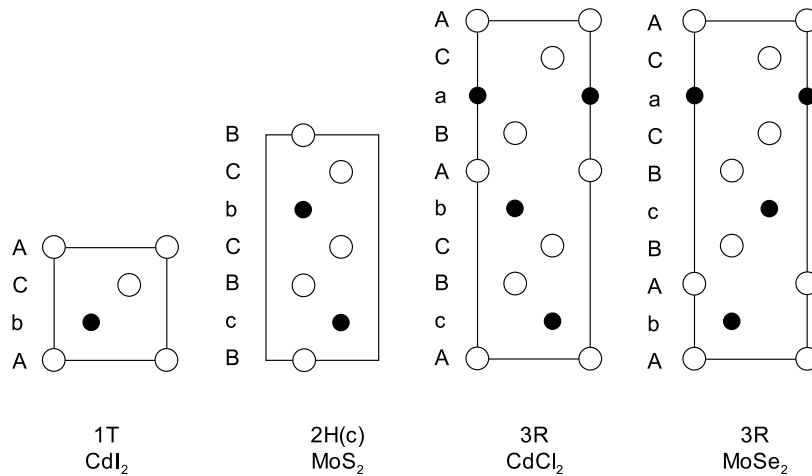
<sup>1)</sup> Es muss beachtet werden, dass für die Lückenbesetzung dichtester Kugelpackungen ebenfalls eine eigene Nomenklatur vorliegt. Dort werden Tetraederlücken mit  $a, b, c$  und Oktaederlücken mit  $\alpha, \beta, \gamma$  bezeichnet.



**Abb. 3.2:** Hexagonale Einheitszelle von  $\text{CdI}_2$ .

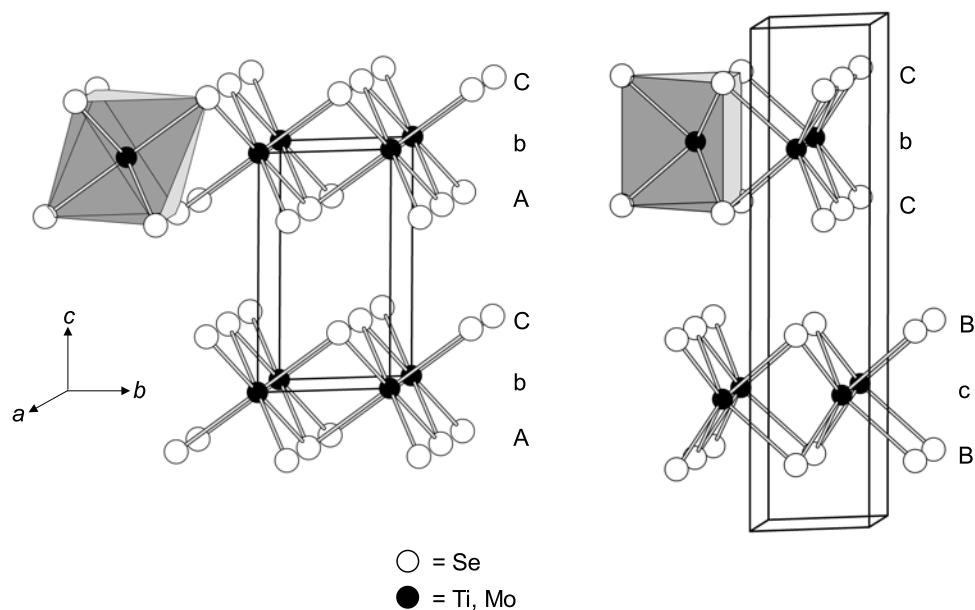
Dieser Notation entsprechend lassen sich damit besetzte trigonal-antiprismatische Lücken durch Stapelfolgen wie „AbC“ und besetzte trigonal-prismatische Lücken durch Stapelfolgen wie „AbA“ beschreiben. In der  $\text{CdI}_2$ -Struktur bilden zwei Anionenschichten zusammen mit einer Kationenschicht die Abfolge „AbC AbC ...“, dem so genannten 1T-Typ (T bezeichnet das zugrunde liegende trigonale Kristallsystem). Der 2H-Typ kann damit z.B. durch die Abfolge „BcB CbC“ beschrieben werden (H steht hier für ein hexagonales Kristallsystem und es befinden sich zwei vollständige Schichtpakete in der Elementarzelle entlang der  $c$ -Achse). Je nach Lage der Kationen lassen sich dort drei 2H-Typen unterscheiden: 2H(a) = „BaB CaC“, 2H(b) = „BaB CbC“ und 2H(c) = „BcB CbC“. In Abbildung 3.4 ist jeweils ein bekannter Vertreter des 1T- und des 2H(c)-Polytyps zu sehen. 1T- $\text{TiSe}_2$  (links dargestellt) kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe  $P\bar{3}m1$  (Int. Tables Nr. 164) mit den Zellparametern  $a = 3.536(1) \text{ \AA}$  und  $c = 6.004(1) \text{ \AA}$  [128], 2H(c)- $\text{MoSe}_2$  (rechts dargestellt) kristallisiert in der hexagonalen Raumgruppe  $P6_3/mmc$  (Int. Tables Nr. 194) mit den Zellparametern  $a = 3.289(1) \text{ \AA}$  und  $c = 12.927(4) \text{ \AA}$  [129]. Weiterhin sind auch Polytypen existent, die in einer rhomboedrischen Raumgruppe kristallisieren, wie z.B. die 3R-Phasen von  $\text{CdCl}_2$  ( $R\bar{3}m$ , Int. Tables Nr. 166) [130] und  $\text{MoS}_2$  ( $R3m$ , Int. Tables Nr. 160) [131].





**Abb. 3.3:** Projektion von verschiedenen Schichtstrukturen auf die  $(11\bar{2}0)$ -Fläche und ihre polytype Bezeichnung. Die Positionen der Anionen sind als weiße Kugeln dargestellt, die der Kationen als schwarze Kugeln.

Auch in dem in dieser Arbeit untersuchten Zinndiselenid-System tritt das Phänomen der *Polytypie* auf, daher ist für eine spätere Interkalation die Strukturaufklärung der Verbindung und die richtige Zuordnung der Polytypie besonders wichtig. Die Struktur des Zinndiselenids lässt sich analog zu der des Zinndisulfids  $\text{SnS}_2$  beschreiben, deren gemeinsame Polytypen bereits früh in der Literatur geschildert werden [132, 133]. Die in  $\text{SnSe}_2$  am häufigsten vorkommenden Polytypen sind Palosz *et al.* zufolge die 2H- und 18R-Phase [134]. Es wird angegeben, dass 2H- $\text{SnSe}_2$  in der Raumgruppe  $P\bar{3}m1$  mit den Zellparametern  $a = 3.8108(3) \text{ \AA}$  und  $c = 6.1410(5) \text{ \AA}$  vorliegt [135], die 18R-Modifikation in der Raumgruppe  $R\bar{3}m$  mit den Zellparametern  $a = 3.81 \text{ \AA}$  und  $c = 55.2 \text{ \AA}$  [132]. Desweiteren wird beschrieben, dass die 2H-Phase von Zinndiselenid im  $\text{CdI}_2$ -Strukturtyp kristallisiert. Hierbei lässt sich ein Widerspruch erkennen. Weder die angegebenen Zellparameter, noch die Raumgruppe und die Strukturbeschreibung von 2H- $\text{SnSe}_2$  stimmen mit denen einer 2H-Modifikation überein, sondern mit denen der eben beschriebenen 1T-Modifikation. Palosz *et al.* [136] diskutierten an  $\text{SnS}_2$  bereits ausführlich die Polytypen 2H, 4H und 18R und auch hier wird für 2H- $\text{SnS}_2$  die trigonale Raumgruppe  $P\bar{3}m1$  mit den Zellparametern  $a = 3.6470(8) \text{ \AA}$  und  $c = 5.8990(5) \text{ \AA}$ , für die 18R-Modifikation die Raumgruppe  $R\bar{3}m$  mit den Zellparametern  $a = 3.6470(8) \text{ \AA}$  und  $c = 53.118(7) \text{ \AA}$  angegeben. Der Aufbau der verschiedenen Polytypen ist in der Publikation



**Abb. 3.4:** Kugel-Stab-Darstellungen der Strukturen von 1T-TiSe<sub>2</sub> (CdI<sub>2</sub>-Typ) (links) und 2H(c)-MoSe<sub>2</sub> (rechts). In der 1T-Struktur liegt ein Schichtpaket, in der 2H-Struktur liegen zwei Schichtpakete Se-M-Se entlang der z-Richtung vor. Die trigonal-antiprismatische Koordination (1T-TiSe<sub>2</sub> links), sowie die trigonal-prismatische (2H(c)-MoSe<sub>2</sub> rechts) der Metallatome sind jeweils als Polyeder dargestellt.

von Palosz *et al.* [136] wiedergegeben, wobei zu klären gilt, ob auch diese Klassifizierung der polytypen Form 18R falsch vorgenommen wurde. Die unkonventionelle Bezeichnung der im CdI<sub>2</sub>-Strukturtyp kristallisierenden SnSe<sub>2</sub>- und SnS<sub>2</sub>-Phasen als 2H-Polytypen wurde bisher in der Literatur nicht diskutiert und findet auch in vielen weiteren Publikationen Anwendung. Palosz *et al.* beschreiben bereits für das System SnS<sub>2</sub>, dass die Raumgruppen  $P\bar{3}m1$  und  $R\bar{3}m$  gewöhnlich für die 2H- bzw. die 18R-Phase verwendet werden [136]. Auch Mitchell verwendet schon 1974 für SnS<sub>2</sub> die Bezeichnungen 2H und 18R und beschreibt: "Until now type 2H has been considered to be the 'normal' SnS<sub>2</sub> structure, with  $[(A\gamma B)]_n$ ,  $P\bar{3}m1$ ,  $a = 3.6486 \text{ \AA}$ ,  $c = 5.8992 \text{ \AA}$ ", [137], wobei hier klar ersichtlich ist, dass es sich um die Strukturbeschreibung einer 1T-Modifikation handelt. Entsprechend wurden im Folgenden die in der Literatur üblichen Bezeichnungen auch auf das System SnSe<sub>2</sub> übertragen, auch wenn diese gegen die gebräuchlichen Nomenklaturregeln verstoßen.

Die elektronischen Strukturen der Übergangsmetallchalkogenide  $MX_2$  hängen von der Stellung von  $M$  und  $X$  im Periodensystem ab [138]. Die  $d$ -Bänder der Übergangsmetalle liegen zwischen einem gefüllten Valenzband, das hauptsächlich aus  $s$ - und  $p$ -Zuständen des Chalkogenids besteht und einem leeren Leitungsband aus entsprechenden  $s$ - und  $p$ -Zuständen des Metalls. Die elektronischen Eigenschaften der Übergangsmetallchalkogenide werden durch die Anzahl der Elektronen in diesen  $d$ -Zuständen, sowie der Aufspaltung und der Lage dieser Bänder relativ zu Valenz- und Leitungsband bestimmt. Die Zahl der  $d$ -Elektronen und die relative Lage der Bänder werden von der Art des Übergangsmetalls und des Chalkogens bestimmt, wohingegen die Aufspaltung von der Koordinationsgeometrie (trigonal prismatisch bzw. trigonal antiprismatisch) des Übergangsmetalls abhängt [138, 139]. Chalkogenide besitzen aufgrund ihrer Zweidimensionalität bereits vielfältige elektronische Eigenschaften und wurden daher in den letzten Jahren eingehend untersucht [20, 23, 24]. Sie weisen an der Fermikante eine erhöhte Zustandsdichte auf und sind daher potentielle Kandidaten, in denen Supraleitung oder Metall-Isolator-Übergänge auftreten können.  $\text{SnSe}_2$  besitzt halbleitende Eigenschaften und zählt zu den  $n$ -Halbleitern [140, 141]. Domingo *et al.* bestimmten die direkte Bandlücke durch optische Absorptionmessungen mit 1.62 eV, wobei keine Aussage über den vorliegenden Polytyp von  $\text{SnSe}_2$  getroffen wird [142]. Spätere Untersuchungen von Evans *et al.* ergaben eine Bandlücke von 1.97 eV. Hier werden die Zellkonstanten  $a = 3.84 \text{ \AA}$  und  $c = 6.13 \text{ \AA}$  angegeben, in denen die 2H-Phase vorliegt [143]. Acharya und Srivastava [133] bestimmten bereits für unterschiedliche Polytypen verschiedene Bandlücken. So zeigten sie, dass 2H- $\text{SnSe}_2$  eine Bandlücke von 1.21 eV aufweist, 22H- $\text{SnSe}_2$  eine Bandlücke von 0.66 eV. Nach O'Hare *et al.* besitzt  $\text{SnSe}_2$  hingegen eine äußerst geringe Bandlücke von  $10^{-2} \text{ eV}$ . Dabei nimmt der Widerstand mit abnehmender Temperatur bis ca.  $T = 100 \text{ K}$  ab und steigt unterhalb von 100 K wieder an [32].

Anhand dieser Beispiele wird deutlich, wie wichtig eine präzise Strukturbestimmung der Verbindungen und eine korrekte Zuordnung der polytypen Phasen ist. Die Strukturaufklärung in Schichtverbindungen ist abgesehen von der richtigen Einordnung der Polytypen häufig mit weiteren Problemen verbunden. Oft entstehen bei der Herstellung von Schichtchalkogeniden Phasengemische [133], die eine Strukturbestimmung anhand von Einkris-

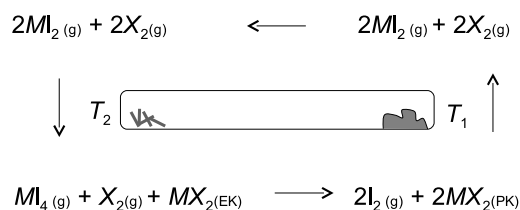
tallen nur schwer möglich machen. Außerdem können auch Stapelfehler auftreten, d.h. die normale Schichtabfolge der Struktur ist gestört. Hierfür liegt die Ursache in der leichten Verschiebung der  $\text{SnSe}_2$ -Schichten, die sonst für jede der polytypen Strukturen in einer bestimmten Ordnung aufeinander gestapelt sind. Diese Stapelfehlernordnungen erschweren die Einkristall-Strukturbestimmung, da die Periodizität gestört ist. Weitere Schwierigkeiten bei der Strukturanalyse können auch durch Verzwillingung entstehen. Bei Berührungszwillingen wachsen von einer gemeinsamen Kontaktstelle aus zwei getrennte Kristallexemplare derselben Struktur, jedoch unterschiedlicher Orientierung. In polysynthetischen (lamellaren) Zwillingen entstehen wechselnde Schichten der verschiedenen Domänen, hier verlaufen die Zwillingsebenen parallel. Viele dieser Phänomene entstehen durch das Kristallwachstum mittels chemischem Transport, da sich neue Keimlinge auf schon bestehenden Schichten bilden können, die dann zu einer Vielzahl von Zwillingsebenen führen können.

#### 3.1.2 Chemischer Transport

Die Methode des chemischen Gasphasentransports (engl.: *chemical vapor transport*, CVT) ist ein Standardverfahren in der Einkristallzucht [144]. Das Kristallwachstum findet dabei in einem geschlossenen System statt, in dem die Elemente durch chemische Reaktionen mit Transportmitteln, wie z.B. Halogenen (zumeist Jod), durch Diffusion und Konvektion transportiert und durch Einstellung eines Temperaturgradienten an einem bestimmten Ort abgeschieden werden. Der Transport eines Feststoffes findet von einem Ausgangsort, der Quelle, zu einem Zielort, der Senke, statt. An der Quelle reagiert der Feststoff mit dem Transportmittel unter Bildung einer gasförmigen Spezies. Die unterschiedlichen thermodynamischen Bedingungen an Quelle und Senke sind die Triebkraft der Reaktion. Da es sich um eine temperaturabhängige Gleichgewichtsreaktion handelt, hängt die Transportrichtung vom Vorzeichen der Reaktionsenthalpie  $\Delta H^\circ$  ab. Voraussetzung für den chemischen Gasphasentransport ist die Reversibilität des Übergangs der Edukte in die Gasphase [144].

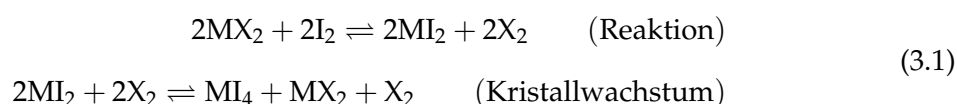
Die ersten Arbeiten über die Anwendung von Gasphasentransportreaktionen zur Herstellung von Dichalkogeniden wurden von Nitsche *et al.* verfasst [145–147]. Greenaway und Nitsche berichteten auch über die Entstehung verschiedener Polytypen beim Kristallwachs-

tum mittels Gasphasentransport [148]. Eine detaillierte Untersuchung zur gezielten Herstellung der Polytypen und den dabei verwendeten Synthesebedingungen ist für SnSe<sub>2</sub> bisher nicht bekannt. Als Ausgangspunkt für diese Arbeit dient die Beschreibung des chemischen Gasphasentransports von Al-Alamy und Balchin [149]. Dort wird Jod als Transportmittel mit einer Konzentration von 5 mg pro cm<sup>3</sup> Ampullenvolumen eingesetzt. Die Reaktion mit Jod verläuft endotherm, daher ist der Temperaturgradient durch  $T_{Quelle} > T_{Senke}$  gegeben. Abbildung 3.5 zeigt schematisch den Ablauf des Gasphasentransports von MX<sub>2</sub> (M = Sn, X = Se; T<sub>1</sub> (550°C), T<sub>2</sub> (510°C)). Das Edukt, in Form von polykristallinem Pulver MX<sub>2</sub> (PK) oder den Elementen, wird an der Quelle (Reaktionszone) platziert und in der Gasphase als MI<sub>2</sub> und X<sub>2</sub> zur Senke (Kristallwachstumszone) transportiert. Dort findet eine Dissoziation statt und MX<sub>2</sub> wird in Form von Einkristallen (EK) und unter Freisetzung von MI<sub>4</sub> abgeschieden.



**Abb. 3.5:** Schematische Darstellung des chemischen Gasphasentransports von MX<sub>2</sub> nach [149].

Der Transport lässt sich dann mit folgender Reaktionsgleichung beschreiben:

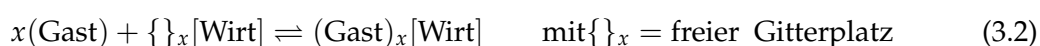


Um Transportreaktionen steuern zu können, liegen zahlreiche Parameter vor, wie z.B. Stöchiometrie und Gesamtmenge der Einwaage, Größe des Reaktionsgefäßes und die damit verbundene Transportstrecke, Temperatur, Temperaturprofil und Temperaturgradient, Reaktionsdauer, sowie Art und Konzentration des Transportmittels [144, 150]. Chemische Trans-

portreaktionen werden nicht nur zur Synthese und Kristallzucht, sondern auch zur Reinigung von Verbindungen oder Elementen eingesetzt. Das bereits in Kapitel 2.2 erwähnte Metallcarbonyl  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  entsteht bei dem so genannten Mond-Verfahren [151, 152], das zur Reinigung von Nickel verwendet wird. Dort wird Rohnickel bei etwa  $50^\circ\text{C}$  mit Kohlenmonoxid zu  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  umgesetzt und bei  $200^\circ\text{C}$  als reines Nickel abgeschieden. Eine Übersicht über chemische Transportreaktionen, deren historische Entwicklung und aktuelle Anwendungsmöglichkeiten ist u.a. von Gruehn und Glaum zu finden [153].

### 3.1.3 Interkalation

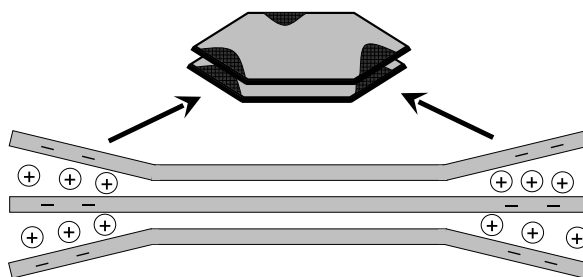
Das Phänomen der Interkalation ist aller Wahrscheinlichkeit nach bereits ca. 600 - 700 n. Chr. in China entdeckt worden, als dort Porzellan über Interkalation von Alkalimetallionen in natürlich vorkommende Minerale, wie Feldspat und Kaolin hergestellt wurde [154]. Die erste Interkalationsverbindung, über die in der wissenschaftlichen Literatur berichtet wurde, war 1840 die Beschreibung von C. Schafhäütl von der Umsetzung von Graphit in Schwefelsäure, bei der Sulfat in die Gitterstruktur interkaliert wurde [155]. Unter Interkalation (von lat.: *intercalare* = einschieben) versteht man die Einlagerung eines Gastes in ein kristallines Wirtsgitter, bei dem dieses seine Struktur während des Einlagerungsprozesses nicht wesentlich verändert. Der Prozess der Interkalation verläuft oftmals völlig reversibel [154, 156, 157]. In diesem Fall bleibt die Beweglichkeit des Gastes im Wirtsgitter erhalten. Da es sich um eine Reaktion handelt, die über die Struktur des Wirtsgitters kontrolliert wird (topotaktische Reaktion), können oft milde Bedingungen, wie Raumtemperatur und Normaldruck verwendet werden [121, 158]. Damit zählen Interkalationsreaktionen zu den *Chimie-Douce* oder *soft chemistry* Methoden [159]. Die Interkalation ist ein schrittweiser Prozess und jeder dieser Interkalationsschritte kann durch äußere Bedingungen, wie z.B Druck, Temperatur und Gastkonzentration in einem bestimmten Ausmaß gelenkt werden [160]. Die allgemeine Reaktionsgleichung einer Interkalation wird wie folgt formuliert:



Bezüglich der Struktur können null- bis dreidimensionale Wirtsgitter unterschieden werden (siehe Abbildung 3.1). In einem Wirtsgitter, das aus eindimensionalen Ketten gebildet wird, können die eingelagerten Gäste um den eindimensionalen Wirt ein dreidimensionales Gitter aufbauen. Besteht der Wirt z.B. aus zweidimensionalen Schichten, so können Gäste mit zum Teil außergewöhnlich großen Abmessungen interkaliert werden. Gamble *et al.* interkalierten Octadecylamin ( $C_{18}H_{39}N$ ) in  $TaS_2$ , was zu einer Schichtaufweitung von 56.1 Å führte [21]. Für den zu interkalierenden Gast gibt es allgemein nur wenige Einschränkungen bezüglich der Ladung und der geometrischen Gestalt. So kann dieser von Atomen und Ionen bis hin zu molekularen Ionen oder neutralen Molekülen, Polymeren (z.B. Interkalation von Polypyrrol in  $FeOCl$  [161]) und sogar Komplexen reichen [154, 156, 157]. In dieser Arbeit werden nur die zweidimensionalen Wirtsgitter der Zinndiselenide behandelt. Kennzeichen dieser neutralen Wirtsgitter sind die starken kovalenten Bindungen innerhalb der Schichten und die schwachen Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Schichten. Die Einlagerung von Molekülen bewirkt hauptsächlich eine eindimensionale Aufweitung entlang der *c*-Achse, d.h. die Zwischenschichtabstände der einzelnen  $SnSe_2$ -Schichten werden vergrößert. Zusätzlich zur Dimensionalität können die Wirtsgitter auch nach ihren elektronischen Eigenschaften unterschieden werden. Es gibt isolierende Wirtsgitter, deren elektronische Eigenschaften durch die Interkalation nicht beeinflusst werden. Weiterhin gibt es oxidierbare und reduzierbare Gitter. Im ersten und selteneren Fall gibt das Wirtsgitter, wie z.B. *poly*-MTO (MTO = Methytrioxorhenium) Elektronen an das Gastmolekül ab und wird dabei selbst oxidiert [162]. Weitaus häufiger tritt der Fall auf, in dem das Wirtsgitter Elektronen vom Gast aufnimmt und dadurch reduziert wird, wie bei der Interkalation des zweidimensionalen Zinndiselenids mit Cobaltocen. Die elektronische Struktur des Wirtes kann damit durch eine Interkalationsreaktion gezielt verändert werden. Mit ihr verändern sich auch die physikalischen Eigenschaften, die von der elektronischen Struktur abhängen, wie z.B. Wärme- und elektrische Leitfähigkeit, sowie optische und magnetische Eigenschaften [154, 156, 157].

Interkalationen laufen im Wesentlichen in Teilprozessen ab, die mit der Chemisorption der Gastspezies an den reaktiven Stellen des Wirts beginnen. Diese reaktiven Stellen des Kris-

talls sind bei den Zinndichalkogeniden im Allgemeinen die Kanten der Schichten. Es können auch Oberflächendefekte als Ausgangspunkt für eine Interkalation dienen. Als erster Schritt findet die Nukleation des Gastes statt, gleichzeitig wird Ladung transferiert. Während das Wirtsgitter deformiert wird, kann so der Gast eindringen. Das Aufbiegen, bzw. Aufweiten der Schichten ist eine wesentliche Voraussetzung für die Interkalation, welche durch den Elektronentransfer vom Gast zum Wirt ausgelöst wird [154, 157, 163, 164]. Follinsbee *et al.* [165] haben gezeigt, dass die Diffusion von Lithium in  $\text{NbSe}_2$  parallel zu den Schichten um wenigstens zwei Größenordnungen größer ist, als die senkrecht zu den Schichten. Damit die Schichten weit genug aufgebogen werden, müssen mehrere Elektronen an einer reaktiven Stelle auf der Wirtsoberfläche übertragen werden, wodurch es zu einer Inselbildung der Gastionen kommt. In Abbildung 3.6 ist dieser Prozeß schematisch dargestellt. Dringen weitere Gastmoleküle in das Wirtsgitter ein, so deformieren sie das Gitter zusätzlich. Durch Diffusion der Gäste können dann unterschiedliche Einlagerungsmuster in verschiedenen Domänen des Wirtsgitters erzeugt werden. Tritt anschließend eine Ordnung der Domänen im Kristall auf, so entstehen thermodynamisch stabile Verbindungen. Die Interkalation ist beendet, wenn das Wirtsgitter elektronisch oder sterisch gesättigt ist. Diese Einlagerungsmuster, bzw. Stapelvarianten werden durch das im Folgenden erläuterte *Staging Modell* beschrieben.

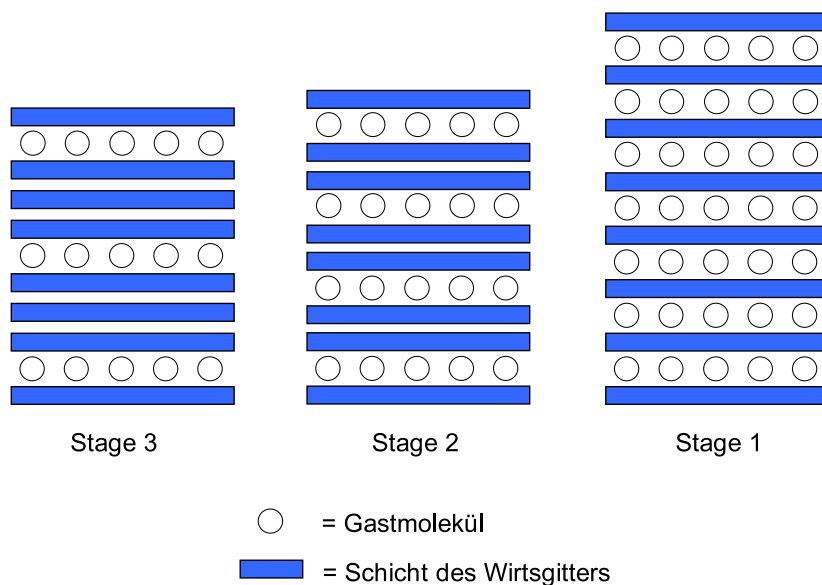


**Abb. 3.6:** Schematische Darstellung der Interkalation eines Gastes in ein Schichtsystem [154, 164].



### 3.1.4 Staging

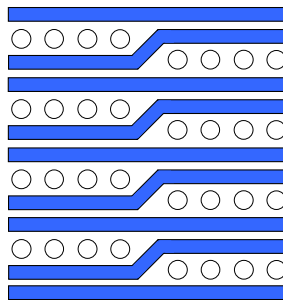
Als Grundlage für die strukturelle Beschreibung interkalierter Schichtverbindungen dient das so genannte *Staging Modell*. Es stellt dar, in Form von welchen Einlagerungsmustern die Gastmoleküle in den Schichten des Wirtsgitters vorliegen können [24]. *Staging* wird von der Tatsache abgeleitet, dass nicht alle Schichtlücken gleich besetzt sein müssen. Es liegen vielmehr besetzte (interkalierte) und freie (nicht-interkalierte) Schichten nebeneinander vor. Die Nomenklatur des Modells leitet sich von der unterschiedlichen Abfolge von interkalierten und nicht-interkalierten Schichten innerhalb einer Struktur ab. In Abbildung 3.7 sind verschiedene Schichtauffüllungsordnungen (engl.: *Stage Orders*) schematisch dargestellt. In einer Stage 3 Interkalationsvariante (Abbildung 3.7 links) ist nur jede dritte Schichtlücke des Wirtsgitters voll besetzt, d.h. der theoretisch maximal mögliche Interkalationsgrad ist also erst zu einem Drittel erreicht. Als einfachste Erklärung für die Ursache des *Stagings* wird der geringere Verlust an Gitterenergie bei geringer Gastkonzentration beschrieben [154].



**Abb. 3.7:** Unterschiedliche *Stage Orders* in Schichtverbindungen.

Während Stage 1 in der Abbildung 3.7 der tatsächlichen Stapelvariante entspricht, sind Stage 2 und höhere *Stage Orders* hier idealisiert dargestellt, da nicht gesichert ist, dass während der Interkalation die geordneten Stage *n*-Varianten auch durchgängig innerhalb ei-

ner Kristalldomäne entstehen. Bei einer fortschreitenden Interkalation lässt sich außerdem der Übergang von z.B. Stage 3 zu Stage 2 in Abbildung 3.7 nicht erklären, ohne bereits besetzte Schichten wieder zu leeren. N. Daumas und A. Hérlod [166] erweiterten daher 1969 das Modell durch die Einbeziehung der gegenseitigen Wechselwirkung der Gäste in einer Schicht, welche zu einer Inselbildung der Gäste führt. Sie nehmen an, dass der Gast in jeder Schicht vorhanden ist, aber die Schichten (im Fall für  $n \geq 2$ ) auch bei Erfüllung der idealen Stöchiometrie-Verhältnisse nicht vollständig aufgefüllt sind, da der Gast an mehreren Stellen des Wirtes gleichzeitig mit der Nukleation beginnt. Dadurch werden unterschiedliche *Stage Orders* in verschiedenen Bereichen des Wirtsgitters gebildet. Abbildung 3.8 zeigt solche Insel-Domänen in einer Stage 2 Modellverbindung.

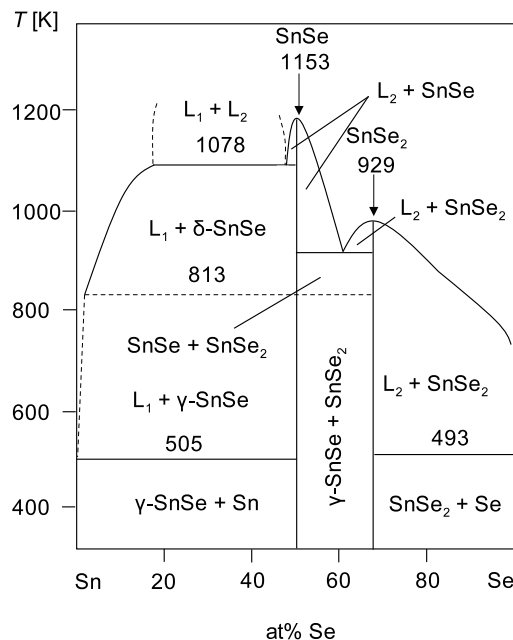


**Abb. 3.8:** Das *Staging* in Domänen nach dem Modell von N. Daumas und A. Hérlod [166]. Die verschiedenen *Stage Orders* werden durch Verschieben von Domänen innerhalb der Schichtlücken gebildet.

## 3.2 Herstellung und Bestimmung der polytypen Phasen von $\text{SnSe}_2$

### 3.2.1 Stand der Forschung

In der Literatur wurden viele Untersuchungen der interkalierten Verbindungen zunächst an Einkristallen [32, 167] dann auch an polykristallinem Volumenmaterial [168, 169] durchgeführt. Im Rahmen dieser Arbeit sollen ausschließlich Einkristalle der Wirtsgitter hergestellt, röntgenographisch untersucht und interkaliert werden. Da die Struktur der Zinndiselenide eine wesentliche Rolle für die spätere Interkalation spielt, steht deren gezielte, phasenreine Herstellung und anschließende Strukturaufklärung an erster Stelle. Die in  $\text{SnSe}_2$  am häufigsten vorkommenden Stapelfolgen sind laut Literatur 2H und 18R [134], aber auch weitere Polytypen werden angegeben. So beschreiben Acharya *et al.* u.a. die Existenz von 6H, 10H, 22H und 42R [133], Palosz *et al.* finden Phasen wie 24R, 30R und 54R [134]. Eine detaillierte Diskussion bzw. Beschreibung zur Herstellung dieser vielfältigen polytypen Modifikationen von  $\text{SnSe}_2$  wird jedoch nicht gegeben. Abbildung 3.9 zeigt ein allgemeines Phasendiagramm des Systems Sn-Se [170].



**Abb. 3.9:** Phasendiagramm des Systems Sn-Se nach Bletschan [170].

In den ersten Arbeiten von Formstone *et al.* werden bei den Interkalationsverbindungen von Schichtdichalkogeniden mit Cobaltocen zunächst keine polytypen Formen der verwendeten Wirtsgitter spezifiziert [22]. Für das  $\text{SnS}_x\text{Se}_{2-x}$ -Probensystem findet sich die allgemeine Angabe der Raumgruppe  $P\bar{3}m1$ , wobei nur die Zellkonstante  $c = 6.141 \text{ \AA}$  für  $\text{SnSe}_2$  angegeben ist [167, 171]. Im Fall des Zinndisulfids geben O'Hare *et al.* in einer Arbeit von 1991 die polytype Form 2H für die hergestellten Einkristalle an [26]. Erst 1998 wurde beschrieben, dass die gleiche Modifikation von Zinndiselenid für die Interkalation mit  $\text{CoCp}_2$  verwendet wurde, allerdings handelt es sich hier um polykristallines Volumenmaterial und nicht um Einkristalle [163]. Als Ausgangspunkt für die Synthesen der Wirtsgitter zitieren Formstone und O'Hare die Veröffentlichung von Al-Alamy und Balchin [149], in der die Herstellung der Zinndichalkogenide mittels Jod-Gasphasentransport beschrieben wird (siehe Kapitel 3.1.2). Desweiteren wurden in der Literatur auch Versuche unternommen, mit "direkten," Transportmethoden d.h. ohne Transportmittel, Einkristalle aus der Gasphase herzustellen, um die Kontamination der Produkte mit Jod zu vermeiden [172]. Hier wird jedoch weder eine Angabe zur Raumgruppe noch zu den Zellkonstanten der entstandenen Verbindung gemacht. Ein abgebildetes Pulverdiffraktogramm lässt auf eine 2H-Phase schließen. Votinsky *et al.* synthetisieren Material der Mischreihe  $\text{SnS}_x\text{Se}_{2-x}$  durchgehend bei einer Temperatur von  $850^\circ\text{C}$ , es wird jedoch ebenfalls keine Angabe über die erhaltenen Phasen gemacht [173]. Zusätzlich zum chemischen Gasphasentransport findet auch die Bridgman-Stockbarger-Methode Anwendung bei der Herstellung von  $\text{SnSe}_2$ -Einkristallen [141]. Grundsätzlich gibt es in der Literatur eine breite Variation an Angaben über Temperatur, Transportmittel und Synthesebedingungen, die in der Regel jedoch keiner konkreten Phase zugeordnet werden können. In Tabelle 3.2 sind einige der Literaturangaben zusammengefasst, bei denen Synthesebedingungen und die jeweils erhaltenen Phasen aufgelistet sind. Ziel ist es daher, zunächst die in der Literatur gefundenen Angaben zu überprüfen und zu reproduzieren. Anhand phasenreiner Einkristalle soll anschließend die jeweilige polytype Modifikation in Abhängigkeit von den Syntheseparametern bestimmt werden.

$T_1/T_2$ [°C]	Transportmittel	Raumgruppe bzw. Polytyp und Zellkonstanten	Referenz
550/510	I <sub>2</sub>	$R\bar{3}m$ $a = 3.806(4), c = 6.126(7)$	[149]
550/500	I <sub>2</sub>	$P\bar{3}m1$ $a = 3.799(5), c = 6.131(9)$	[174]
590/570	I <sub>2</sub>	2H + 18R <sup>2)</sup> 2H: keine Angabe 18R: $a = 3.81, c = 55.2$	[132]
650/600	I <sub>2</sub>	2H + 18R <sup>2)</sup> 2H: $a = 3.8108(3), c = 6.1410(5)$ 18R: $a = 3.8113, c = 55.229$ <sup>3)</sup>	[134, 135]

**Tab. 3.2:** Temperaturangaben für Reaktionszone ( $T_1$ ) und Kristallwachstumszone ( $T_2$ ) und gefundene Raumgruppe bzw. daraus bestimmte Polytypen von SnSe<sub>2</sub>.

### 3.2.2 Synthese der Wirtsgitter

Die Darstellung von Einkristallen der Zinndichalkogenide mit ausreichender Größe für die anschließenden physikalischen und strukturchemischen Untersuchungen kann sowohl direkt aus den Elementen erfolgen, als auch über die Vorstufe eines polykristallinen Pulvers der Verbindung. In beiden Fällen wird das Edukt einem chemischen Gasphasentransport unterworfen. Als Transportmittel wird für die hier hergestellten Einkristalle ausschließlich Jod verwendet. Die in dieser Arbeit hergestellten Proben wurden zunächst unter Schutzgas (Argon-Box) stöchiometrisch eingewogen, homogen zermahlen, in Quarzampullen abgefüllt und anschließend abgeschmolzen. Die Ampullen wurden in einen Röhrenofen bei unterschiedlichen Reaktionszeiten und Temperaturgradienten gebracht. Das Ausgangsmaterial wurde stets auf der heißeren Seite platziert. Die gewählte Reaktionszone betrug 550°C, die gewählten Wachstumszonen lagen bei 510°C (2H-Phase) und 500°C (18R-Phase). Die

<sup>2)</sup> Beide Autoren geben an, dass beim chemischen Transport hauptsächlich die 2H-Phase entsteht, aber bei gleichen Synthesebedingungen auch die 18R-Phase gebildet wird.

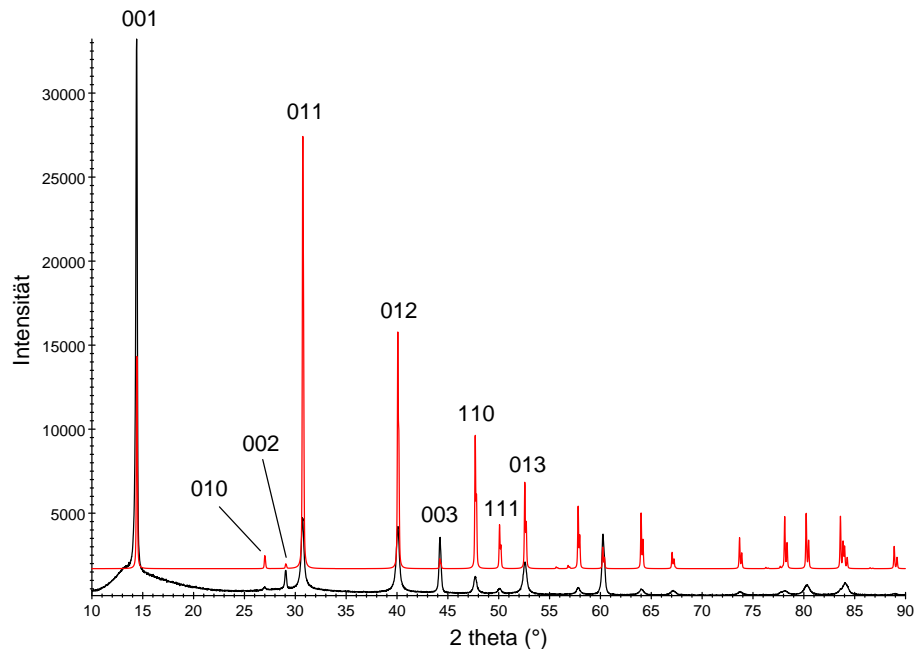
<sup>3)</sup> Die Kristalle der 18R-Phase, deren Zellkonstanten hier spezifiziert sind, wurden mittels Bridgman-Technik erhalten [135].

verwendeten Temperaturdifferenzen betrugen damit je nach hergestellter Phase  $\Delta T = 40^\circ\text{C}$  und  $\Delta T = 50^\circ\text{C}$ . Je nach Ampullenlänge und Positionierung im Ofen erhält man damit den gewünschten Temperaturgradienten. Um Einkristalle mit einem für die Beugungsstudien und physikalischen Messungen ausreichenden Volumen zu erhalten, musste über 60 bis 70 Tage transportiert werden. Nach abgeschlossener Transportzeit wurden die erhaltenen Produkte mittels Pulver- und Einkristalldiffraktometrie und ICP-OES Analyse charakterisiert. Genaue Angaben zu den allgemeinen Präparationsparametern, den verwendeten Edukten und Synthesevorschriften sind im Experimentalteil (Kapitel 4.8.1) zu finden.

#### 3.2.3 Charakterisierung von 2H-SnSe<sub>2</sub>

Die erhaltenen Kristalle dieser polytypen Phase besitzen einen hexagonalen Habitus und weisen überwiegend glatte Oberflächen mit nur kleinen mikroskopischen Defekten und relativ wohl definierten Kanten auf. Als Produkt entstanden schwarze, metallisch glänzende Kristalle unterschiedlicher Größe bis maximal 2 mm Kantenlänge. In der ICSD-Datenbank [175] sind für die 2H-Modifikation von  $\text{SnSe}_2$  [135] Zellkonstanten und Atomkoordinaten hinterlegt, die aus einer Pulverröntgenmessung bei Raumtemperatur erhalten wurden. Der Vergleich des gemessenen Pulverdiffraktogramms mit dem simulierten Diffraktogramm aus der Datenbank weist auf keine signifikanten Verunreinigungen oder Phasengemische hin (siehe Abbildung 3.10). Die beiden Diffraktogramme zeigen eine vollständige Übereinstimmung in den Reflexlagen, jedoch weisen die Unterschiede bei den Bragg-Intensitäten zwischen experimentell gemessenem und berechnetem Diffraktogramm auf signifikante Vorzugsorientierung der experimentellen Probe hin, zudem sind bei der Simulation die atomaren Auslenkungsparameter der Atome nicht berücksichtigt.

Für die Einkristallmessung wurden Kristalle mit möglichst regelmäßigen Kanten, glatten Flächen und einer Größe ausgewählt, die ein Schneiden der Kristalle nicht nötig machen, da die Schichtsysteme stark auf mechanische Einflüsse von außen reagieren. Die nur schwach untereinander gebundenen Schichten verschieben sich beim Schneiden gegeneinander, was zu unscharfen und verschmierten Reflexen führt. In Folge dessen lassen sich die exakten Reflexpositionen dieser Proben nur ungenau bestimmen und die Stukturlösung sowie Struk-



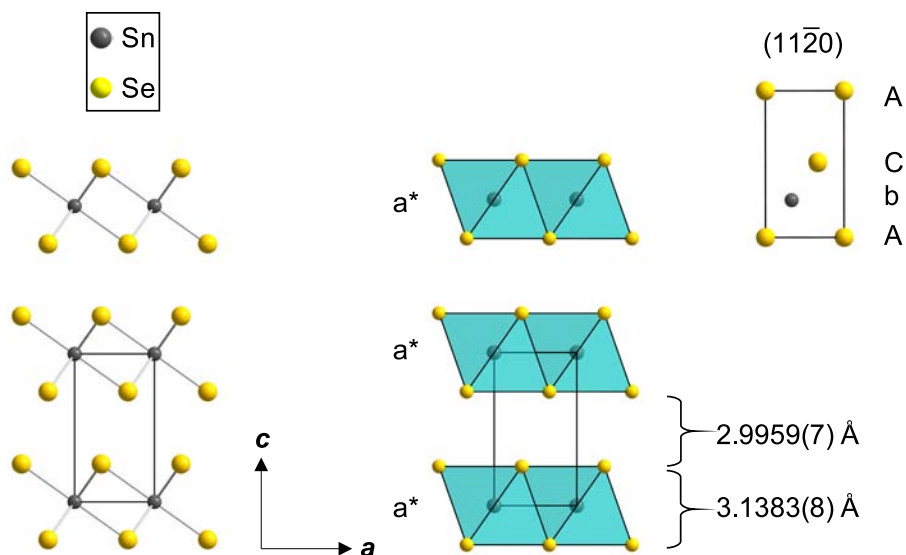
**Abb. 3.10:** Indizierte Pulverdiffraktogramme der 2H-Phase (SA496) von  $\text{SnSe}_2$ , unten (schwarz): gemessenes Diffraktogramm, oben (rot): simuliertes Diffraktogramm (ohne Berücksichtigung der Auslenkungsparameter der jeweiligen Atome) der 2H-Phase aus der ICSD-Datenbank (43875) [135]. Das experimentelle Diffraktogramm wurde mit  $\text{CuK}\alpha$  Strahlung ( $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$ ) aufgenommen.

turverfeinerung wird unnötig erschwert. Für die Strukturbestimmung wurde ein schwarzes Plättchen der Größe  $0.02 \times 0.08 \times 0.15 \text{ mm}$  ausgewählt und bei Raumtemperatur vermessen. Es ergibt sich eine trigonale Elementarzelle der Raumgruppe  $P\bar{3}m1$  mit den Zellparametern  $a = 3.8096(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.1342(15) \text{ \AA}$ . Die gefundene strukturelle Einheit besteht aus hexagonal dichtest gepackten Schichten aus Selen-Atomen, wobei die Zinn-Atome die Oktaederlücken jeder zweiten Selen-Schicht besetzen, die Metallatome sind damit trigonal-antiprismatisch mit einem Sn-Se Abstand von  $2.7018(10) \text{ \AA}$  koordiniert. Dieses Strukturmerkmal entspricht, wie bereits erläutert, nicht der 2H-Phase, sondern gemäß der Standardnotation (siehe Kapitel 3.1.1) der 1T-Phase. Im Folgenden wird jedoch die (falsche) historische Notation (2H) zusätzlich angegeben, um mit der bestehenden Literatur kompatibel zu bleiben. Abbildung 3.11 zeigt ein Kugel-Stab-Modell, sowie eine Polyeder-Darstellung mit der gebräuchlichen Notation für polytype Modifikationen. Die 1T-Struktur ist dadurch definiert, dass sich zwei unterschiedlich Selen-Positionen (A und C) und nur eine gleichwertige

Zinn-Position (b) innerhalb der Elementarzelle befinden. Somit erhält man eine einzige immer wiederkehrende Schichtabfolge  $\text{AbC} \equiv a^*$ . Als Projektionsrichtung für die unterschiedlichen Positionen wurde hier ebenfalls die  $(11\bar{2}0)$ -Fläche in der Elementarzelle gewählt. In Tabelle 3.3 sind die gewählten Atomlagen und die verwendete Nomenklatur innerhalb der  $(11\bar{2}0)$ -Fläche angegeben.

Atom	Atomlage	Nomenklatur
Sn	$(1/3, 2/3)$	b
Se	$(0, 0)$	A
Se	$(2/3, 1/3)$	C

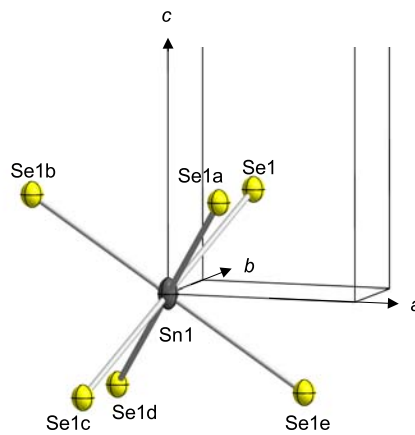
**Tab. 3.3:** Atomlagen zur Bestimmung der Stapelfolge der 1T(2H)-Modifikation von  $\text{SnSe}_2$ .



**Abb. 3.11:** Darstellung der 1T(2H)-Modifikation von  $\text{SnSe}_2$  mit Blickrichtung entlang der  $b$ -Achse; links: Kugel-Stab-Modell, Mitte: Polyeder-Darstellung; oben rechts: Projektion entlang der  $(11\bar{2}0)$ -Fläche.



In Abbildung 3.12 ist die SnSe<sub>2</sub>-Einheit innerhalb der Elementarzelle dargestellt. Weitere Kristallparameter und Meßparameter, sowie Synthesebedingungen sind dem Kapitel 4.8.2 zu entnehmen. Da sich die 1T-Phase mit jeweils nur einem kristallographisch unabhängigen Selen- und einem Zinn-Atom in der Elementarzelle beschreiben lässt, sind die Abstände innerhalb der SnSe<sub>2</sub>-Schichten mit 3.1383(8) Å und zwischen den Schichtpaketen mit 2.9959(7) Å von Schicht zu Schicht konstant. Für eine spätere Interkalation bedeuteten die äquivalenten Schichtabstände, dass keine Schichten bevorzugt interkaliert werden können. In Tabelle 3.4 sind die Abstände anhand der symmetrieeerzeugten Atome wiedergegeben. Mit  $z$  wird die Position der Atome auf der  $c$ -Achse und mit  $\Delta z$  die Differenz der Atompositionen entlang der  $c$ -Achse bezeichnet. Um die Abstände der Schichten zueinander zu erhalten, wird die Länge der  $c$ -Achse mit 6.1342(15) Å auf  $\Delta z = 1$  normiert.



**Abb. 3.12:** ORTEP-Darstellung von 1T(2H)-SnSe<sub>2</sub> bei Raumtemperatur innerhalb einer Elementarzelle, Ellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit; a:  $x, -1 + y, z$ ; b:  $-1 + x, -1 + y, z$ ; c:  $x - y, -y, -z$ ; d:  $x - y, 1 - y, -z$ ; e:  $1 + x - y, 1 - y, -z$ .

Anhand der hier hergestellten polytypen Phase und der anschließenden Strukturuntersuchung von SnSe<sub>2</sub> konnte gezeigt werden, dass die in der Literatur angegebene 2H-Phase gemäß der Strukturbeschreibung und der gebräuchlichen Notation für polytype Schichtverbindungen tatsächlich der 1T-Phase entspricht. Die in Abbildung 3.10 dargestellten Pulverdiffraktogramme zeigen eine vollständige Übereinstimmung. Dies dürfte im Fall unterschiedlicher polytyper Phasen nicht der Fall sein, da beide Modifikationen, wie in Kapitel

3.1.1 beschrieben, in verschiedenen Raumgruppen vorliegen. Mittels der Einkristallstrukturanalyse konnten Zellparameter, Raumgruppe und Koordination des Metallatoms der in der Literatur mit 2H bezeichneten  $\text{SnSe}_2$ -Phase genau bestimmt und gemäß den heute üblichen Notationsregeln der 1T-Phase zugeordnet werden. Dennoch wird im Folgenden zusätzlich die unkonventionelle 2H-Bezeichnung angegeben, um insbesondere bei den Interkalationsverbindungen Vergleiche mit der Literatur herstellen zu können.

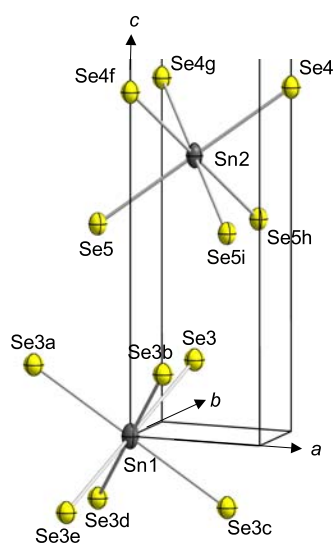
Atom / Lage	$z$	$\Delta z$	$d [\text{\AA}]$
Sn1 / b	0	1	6.1342(15)
Sn1 / b	1		
Sn1 / b	0	0.2558(2)	1.5691(4)
Se1 / A	0.2558(2)		
Se1 / A	0.2558(2)	0.4884(4)	2.9959(7)
Se1 / C	0.7442(2)		

**Tab. 3.4:** Schicht- und Zwischenschichtabstände in 1T(2H)- $\text{SnSe}_2$ .

### 3.2.4 Charakterisierung von 18R- $\text{SnSe}_2$

Die Kristalle der hier hergestellten polytypen Phase zeigen einen wesentlich unregelmäßigeren Habitus als die der 1T(2H)-Phase, außerdem variierte die Größe der transportierten Kristalle im Vergleich zur 1T(2H)-Phase stark. Es konnten Kristalle mit einer Größe bis zu 5 mm Kantenlänge gefunden werden. Die 18R-Modifikation von  $\text{SnSe}_2$  wird von Minagawa mit der Raumgruppe  $R\bar{3}m$  und den Zellparametern  $a = 3.81 \text{ \AA}$  und  $c = 55.2 \text{ \AA}$  angegeben [132]. Für die hier durchgeführte Einkristallstrukturbestimmung wurde ein schwarzes Plättchen der Größe  $0.02 \times 0.12 \times 0.21 \text{ mm}$  ausgewählt und bei Raumtemperatur vermessen. Es konnte eine trigonale Elementarzelle mit den Zellparametern  $a = 3.8130(11) \text{ \AA}$ ,  $c = 55.26(2) \text{ \AA}$  gefunden werden. Anhand der Beugungsbedingungen wurde die Raumgruppe  $R\bar{3}m$  bestimmt. Hier zeigt sich, dass die in dieser Arbeit mittels der Einkristallstrukturanalyse experimentell bestimmten Zellparameter und die Raumgruppe denen der in der Lite-

ratur beschriebenen 18R-Modifikation entsprechen. Aus diesem Grund wird auch hier die Stapelfolge, sowie die Metallkoordination anhand der erhaltenen Strukturparameter genau untersucht, um eine eindeutige Phasenzuordnung vornehmen zu können. Abbildung 3.13 zeigt die beiden unabhängigen Zinn-Atome mit ihrer oktaedrischen Koordinationssphäre aus Selen-Atomen innerhalb der Elementarzelle. Weitere Kristallparameter und Meßparameter, sowie Synthesebedingungen sind dem Kapitel 4.8.3 zu entnehmen.



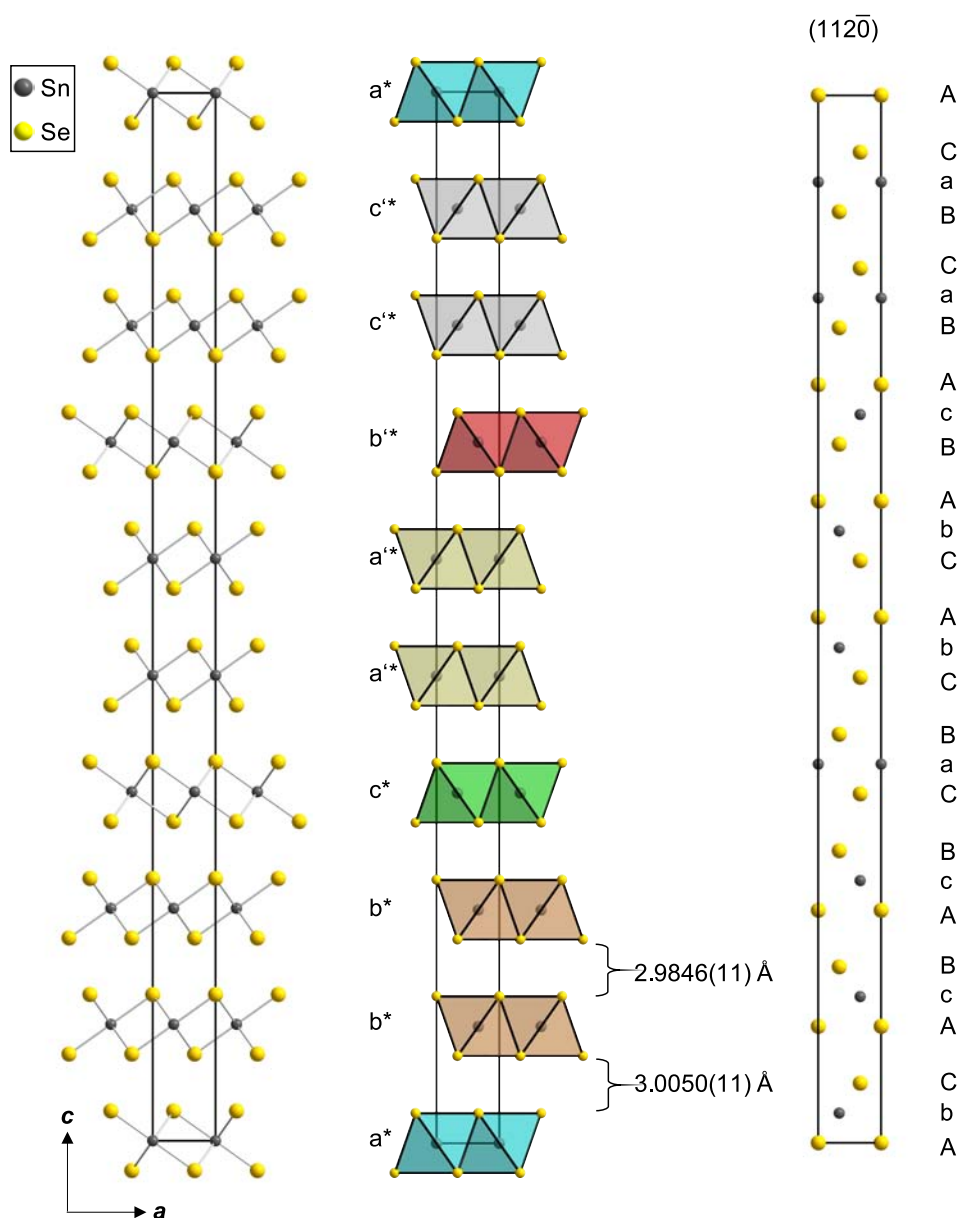
**Abb. 3.13:** ORTEP-Darstellung und Nummerierungsschema von 9R(18R)- $\text{SnSe}_2$  (Schwungungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit); a:  $-1 + x, -1 + y, z$ ; b:  $x, -1 + y, z$ ; c:  $1 + x - y, 1 - y, -z$ ; d:  $x - y, 1 - y, -z$ ; e:  $x - y, -y, -z$ ; f:  $-1 + x, -1 + y, z$ ; g:  $-1 + x, y, z$ ; h:  $1 + x, 1 + y, z$ ; i:  $1 + x, y, z$ .

Zunächst wird die bestimmte Struktur mit anderen in der Literatur bekannten rhomboedrischen polytypen Verbindungen verglichen. Die gefundene Koordination der Zinnatome ist hier wie bei der 1T-Modifikation trigonal-antiprismatisch. Sn1 ist von nur einer kristallographisch unabhängigen Selen-Position (Se3) koordiniert ( $\text{Sn1-Se3} = 2.7049(16) \text{ \AA}$ ), Sn2 ist von zwei kristallographisch unabhängigen Selen-Positionen (Se4 und Se5) koordiniert ( $\text{Sn2-Se4} = 2.7039(19) \text{ \AA}$ ,  $\text{Sn2-Se5} = 2.7045(19) \text{ \AA}$ ). Der in der Literatur bekannte 3R-Polytyp von  $\text{MoS}_2$  ( $a = 3.163 \text{ \AA}$ ,  $c = 18.37 \text{ \AA}$ ;  $R3m$  Int. Tables Nr. 160 [131]) zeigt eine trigonal-prismatische Koordination des Metallatoms, in der 3R-Modifikation von  $\text{CdCl}_2$  ( $a = 3.8459(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 17.4931(4) \text{ \AA}$ ).

Å;  $R\bar{3}m$  Int. Tables Nr. 166 [130]) ist das Kation ebenfalls trigonal-antiprismatisch umgeben. Die Schichtpakete der 3R-Modifikation von  $\text{CdCl}_2$  lassen sich mit der AcBCbA BaC-Sequenz beschreiben, da weder Anion noch Kation innerhalb eines Schichtpakets gleiche Koordinaten entlang der  $(11\bar{2}0)$ -Fläche besitzen. Im Fall des 3R-Polytyps von  $\text{MoS}_2$  liegen die Positionen der Anionen innerhalb eines Schichtpakets übereinander (AbA BcB CaC...). Die Stapelsequenz wiederholt sich sowohl in  $\text{CdCl}_2$  als auch in  $\text{MoS}_2$  nach der dritten Schicht und in beiden Verbindungen liegen jeweils drei vollständige Schichtpakete innerhalb einer Elementarzelle entlang der  $c$ -Achse vor. In der hier hergestellten Phase von  $\text{SnSe}_2$  finden sich, entsprechend dem  $\text{CdCl}_2$ -Typ, in den einzelnen Schichtpaketen verschiedene Positionen der Anionen, die gesamte Stapelsequenz wiederholt sich aber erst nach der neunten Schicht. In Abbildung 3.14 ist die Stapelfolge der 9R-Modifikation dargestellt. Die Stapelfolge AbC wird mit  $a^*$  bezeichnet, die gegenläufige Stapelfolge CbA mit  $a'^*$  (weitere Stapelfolgen analog). Wie man erkennen kann, besteht die Struktur aus einer Abfolge von jeweils zwei äquivalenten Se-Sn-Se-Schichtpaketen ( $b^*$ ,  $a'^*$ ,  $c'^*$ ) und eines dazu versetzten Schichtpakets ( $a^*$ ,  $c^*$ ,  $b'^*$ ). In der 9R-Struktur treten drei unterschiedliche Selen-, sowie zwei kristallographisch unterschiedliche Zinn-Positionen auf. Die Stapelsequenz wird dadurch im Vergleich zur 1T-Modifikation wesentlich umfangreicher und innerhalb einer Elementarzelle liegen neun  $\text{SnSe}_2$ -Einheiten vor. In Tabelle 3.5 sind die gewählten Atomlagen der  $(11\bar{2}0)$ -Fläche angegeben.

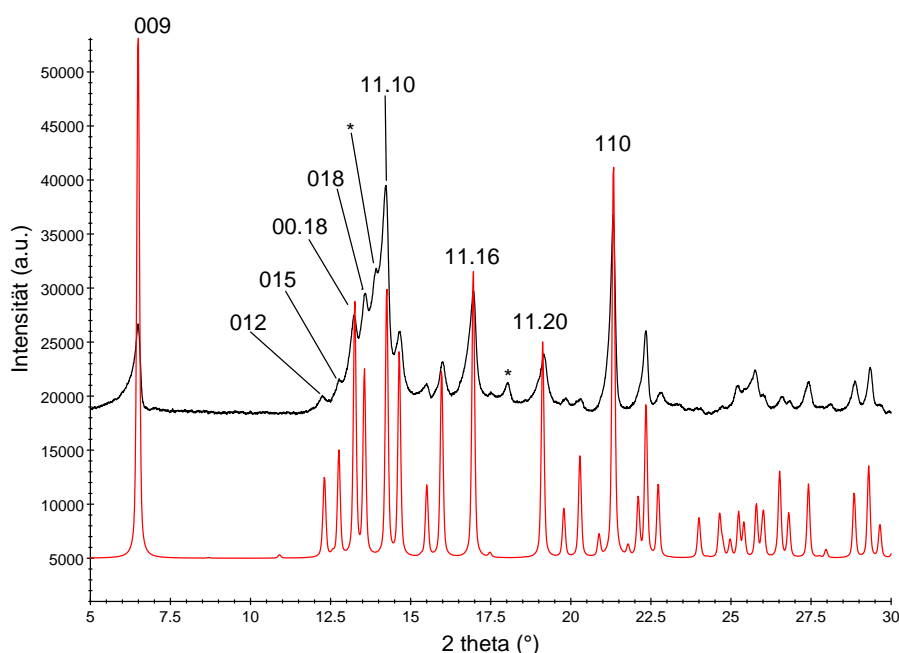
Atom	Atomlage	Nomenklatur
Sn	(0, 0)	a
Sn	(1/3, 2/3)	b
Sn	(2/3, 1/3)	c
Se	(0, 0)	A
Se	(1/3, 2/3)	B
Se	(2/3, 1/3)	C

**Tab. 3.5:** Atomlagen zur Bestimmung der Stapelfolge in 9R(18R)- $\text{SnSe}_2$ .



**Abb. 3.14:** Darstellung der 9R(18R)-Modifikation von  $\text{SnSe}_2$  mit Blickrichtung entlang der  $b$ -Achse; links: Kugel-Stab-Modell, Mitte: Polyeder-Darstellung, rechts: Projektion entlang der  $(11\bar{2}0)$ -Fläche.

Gemäß der verwendeten Notation und der Beschreibung der rhomboedrischen Schichtstrukturen zeigt sich, dass hier ebenfalls eine falsche Bezeichnung des Polytyps in der Literatur zur Anwendung gekommen ist. Im Gegensatz zur „2H-Struktur“ stimmt hier das zugrunde liegende Kristallsystem, aber die Anzahl der Schichtpakete innerhalb einer Elementarzelle beträgt neun. Demgemäß müsste der hier vorliegende Polytyp mit 9R anstelle von 18R bezeichnet werden. Aus Kompatibilitätsgründen mit der Literatur wird auch hier die etablierte 18R-Notation im Folgenden zusätzlich angegeben.



**Abb. 3.15:** Indizierte Pulverdiffraktogramme der 9R(18R)-Phase von  $\text{SnSe}_2$ , oben (schwarz): gemessenes Pulverdiffraktogramm (SA553), unten (rot): simuliertes Diffraktogramm aus den Einkristalldaten. Das experimentelle Diffraktogramm wurde mit  $\text{MoK}_\alpha$  Strahlung ( $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$ ) aufgenommen. Die mit Sternen gekennzeichneten Reflexe sind der 1T(2H)-Phase von  $\text{SnSe}_2$  zuzuordnen.

Anhand der Einkristalldaten wurde ein Pulverdiffraktogramm simuliert und die hergestellten Proben damit verglichen. In Abbildung 3.15 ist ein aus den Einkristalldaten generiertes Diffraktogramm und ein gemessenes Diffraktogramm der 9R-Phase von  $\text{SnSe}_2$  dargestellt. Man kann erkennen, dass die gemessenen Intensitäten nicht mit den simulierten Daten übereinstimmen, was an der starken Vorzugsorientierung der Probe liegt. Bedingt durch

ihre Morphologie lagern sich die kristallinen Plättchen bevorzugt parallel zum Probenträger an und liegen nicht mehr mit statistischer Orientierung vor. Zudem sind ADPs der Zinn- und Selen-Lagen bei der Simulation nicht berücksichtigt worden.

Aufgrund der unterschiedliche Abfolge der Schichten werden die Schichtabstände innerhalb der Einheitszelle analog der  $1\text{T}(2\text{H})$ -Phase untersucht. Mit  $z$  wird die Position der Atome auf der  $c$ -Achse und mit  $\Delta z$  die Differenz der Atompositionen entlang der  $c$ -Achse bezeichnet. Um die Abstände der Schichten zueinander zu erhalten, wird die Länge der  $c$ -Achse mit  $55.26(2) \text{ \AA}$  auf  $\Delta z = 1$  normiert. Die Se-Se-Abstände innerhalb der Schichtpakete sind mit  $3.1432(11) \text{ \AA}$  und  $3.1410(11) \text{ \AA}$  im Rahmen der Standardabweichungen als gleich anzusehen. Die Abstände der einzelnen  $\text{SnSe}_2$ -Schichtpakete zueinander sind mit  $3.0050(11) \text{ \AA}$  und  $2.9846(11) \text{ \AA}$  signifikanter voneinander verschieden (siehe Tabelle 3.6). Dabei ist der Abstand äquivalenter Schichten kleiner als der Abstand zwischen nicht äquivalenten Schichten innerhalb der Elementarzelle. Aufgrund dieser unterschiedlichen Schichtabstände in  $9\text{R}(18\text{R})$ - $\text{SnSe}_2$  besteht daher bei der im Anschluss folgenden Interkalation die Möglichkeit, dass im Gegensatz zur  $1\text{T}(2\text{H})$ -Phase bestimmte Schichten bevorzugt interkaliert werden.

Atom / Lage	$z$	$\Delta z$	$d [\text{\AA}]$
Sn1 / a	0	1	55.26(2)
Sn1 / a	1		
Sn1 / a	0	0.0284(1)	1.5716(6)
Se3 / B	0.0284(1)		
Sn2 / b	0.1113(1)	0.0284(1)	1.5699(6)
Se4 / A	0.1397(1)		
Sn2 / b	0.1113(1)	0.0284(1)	1.5710(6)
Se5 / C	0.0828(1)		
Se3 / B	0.0284(1)	0.0544(1)	3.0050(11)
Se5 / C	0.0828(1)		
Se4 / A	0.1397(1)	0.0540(1)	2.9846(11)
Se4 / C	0.1937(1)		

**Tab. 3.6:** Schicht- und Zwischenschichtabstände in 9R(18R)- $\text{SnSe}_2$ .

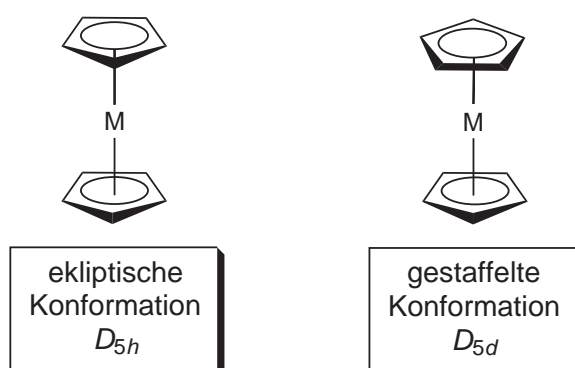


### 3.3 Der Gast - Cobaltocen

Cobaltocen  $\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  gehört zur Substanzklasse der Cyclopentadienyl-Metallkomplexe. Der bekannteste Vertreter dieser Verbindungen ist das orangefarbene Ferrocen, Bis(cyclopentadienyl)eisen(II), das thermisch bis über  $400^\circ\text{C}$  stabil ist. Die Metallocene zählen weiterhin zur Klasse der so genannten „Sandwich-Komplexe“. Der Name beschreibt damit bereits recht anschaulich den Aufbau dieser Moleküle, bei denen das Metallatom zwischen den parallel ausgerichteten cyclischen  $\pi$ -Systemen liegt. Wie schon in Kapitel 2.3 erwähnt, gilt Ferrocen als die Ausgangsverbindung, mit deren Synthese sich die Organometallchemie als eigenständiges Gebiet etablierte. Ferrocen wurde nahezu zeitgleich 1951 von zwei Forschungsgruppen erstmals synthetisiert [56, 57, 176]. 1973 erhielten E. O. Fischer und G. Wilkinson [177, 178] den Nobelpreis für Chemie aufgrund ihrer umfangreichen und grundlegenden Beiträge zur Synthese und Strukturaufklärung im Bereich der Aromaten-Übergangsmetall- $\pi$ -Komplexe.

Die neutralen Metallocene von Elementen der übrigen  $3d$ -Gruppe weisen nicht wie das Ferrocen 18-Valenzelektronenkonfiguration auf und sind dementsprechend stärker luftempfindlich und reaktiver. Das paramagnetische Cobaltocen  $\text{CoCp}_2$  mit 19 Valenzelektronen (VE), lässt sich leicht zum diamagnetischen Cobaltocenium-Kation  $[\text{CoCp}_2]^+$  oxidieren ( $\text{Cp} = \text{C}_5\text{H}_5$ ), ist dann mit 18 VE isoelektronisch zum Ferrocen und damit entsprechend stabiler. Die Metallocene der frühen Übergangsmetalle, wie das Titanocen, weisen hingegen einen eher ausgeprägten Elektronenmangel auf [58]. Strukturell bilden monomere Übergangsmetall-Cyclopentadienyle des Typs  $\text{MCp}_2$  fast ausschließlich axialsymmetrische Sandwichkomplexe mit parallel ausgerichteten Cp-Liganden [179]. Cobaltocen  $\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  gehört wie die Olefin- und Alkinkomplexe aus Kapitel 2 zu den  $\sigma$ ,  $\pi$ -Donor/ $\pi$ -Akzeptor-Verbindungen. Die Bindungen zwischen den Cyclopentadienylringen und dem Metallzentrum zeichnen sich durch einen hohen kovalenten Charakter aus. Strukturell unterscheiden sich die Übergangsmetallcyclopentadienyle hauptsächlich in der Anordnung der Cp-Ringe. Bohn und Haaland bestimmten für Ferrocen in der Gasphase bei  $140^\circ\text{C}$  eine ekliptische Konformation [180], wobei allerdings die Rotationsbarriere mit  $1.1 \text{ kcal/mol}$  sehr gering ist. 1976 wurde von Almenningen *et al.* [181] auch die Struktur von Cobaltocen mittels Gasphasen-

elektronenbeugung bestimmt. Dort wurde eine ekliptische Anordnung der Ringe gefunden, hier wurde allerdings eine gestaffelte Anordnung nicht ausgeschlossen. Im Kristall hingegen nimmt man bei tiefen Temperaturen für Ferrocen eine ekliptische Anordnung der Ringe an ( $D_{5h}$ -Symmetrie), für Cobaltocen eine gestaffelte Anordnung ( $D_{5d}$ -Symmetrie), siehe Abbildung 3.16.



**Abb. 3.16:** Die  $D_{5h}$  und  $D_{5d}$  Konformation der Metallocene.

Cobaltocen besitzt nach den Symmetriebezeichnungen der  $D_{5d}$ -Symmetrie, d.h. ausgehend von einem symmetrischen und planaren Cp-Ring, die Konfiguration  ${}^2E_{1g} (a_{1g})^2 (e_{2g})^4 (e_{1g})^1$ . Magnetisierungsmessungen an Cobaltocen zeigen, dass oberhalb von 100 K das paramagnetische Verhalten einem Curie-Weiss Gesetz mit einem effektiven Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 1.734 \mu_B$  folgt. Zu tiefen Temperaturen hin findet man ein effektives Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 1.42 \mu_B$  [182]. Die Änderung des effektiven Moments zwischen hohen und tiefen Temperaturen wird in der Literatur auf einen dynamischen Jahn-Teller-Effekt zurückgeführt [183, 184]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll anhand einer Tieftemperatur-Röntgenbeugungsstudie mögliche strukturelle Veränderungen untersucht werden.

Die Kristallstrukturen von Ferrocen zeigen bei Raumtemperatur eine monokline, bei  $T < 164$  K eine triklin und bei  $T < 100$  K eine orthorhombische Modifikation. Aufgrund der Fehlordnung der Cyclopentadienylringe wird bei der monoklinen Struktur eine gestaffelte ( $D_{5d}$ ) Konformation angegeben. Auch bei der triklinen Form weichen die Ringe um  $\delta =$

9°<sup>4)</sup> von der ekliptischen Anordnung ab. Im Fall der orthorombischen Modifikation wird hingegen eine exakt ekliptische Anordnung angenommen [185, 186]. Im Gegensatz dazu stehen bei Cobaltocen die Cyclopentadienylringe unabhängig von der Temperatur immer auf Lücke. Vergleicht man die Metall-Kohlenstoff-Abstände, so zeigt sich ein deutlich kürzerer Abstand bei Ferrocen als bei Cobaltocen, was auf die Besetzung aller bindenden Molekülorbitale zurückzuführen ist. Die Aufnahme des weiteren Elektrons bei Cobaltocen in das antibindende MO mit  $e_{1g}$  Symmetrie führt zur Bindungsschwächung und einer Aufweitung der Metall-Kohlenstoff-Bindung. Die Elektronenkonfiguration des Cobalts in  $\text{Co}^{2+}(\text{Cp}^-)_2$  in der gestaffelten Konformation entspricht  $[\text{Ar}]4s^03d^7$ . Cobaltocen kann somit als Donor fungieren und sein ungepaartes Elektron bei der Interkalation an das Wirtsgitter  $\text{SnSe}_2$  abgeben.

Für Cobaltocen ist in der Literatur ausschließlich die monokline Modifikation der Raumgruppe  $P2_1/c$  bekannt, die bei verschiedenen Temperaturen bestimmt wurde. Die Strukturmodelle der Literatur unterscheiden sich nur durch die Stärke der Fehlordnung in den Cyclopentadienylringen. Aufgrund dieser Fehlordnung lassen sich alle Strukturen kristallographisch mit einem unabhängigen Molekül beschreiben. Die Einkristallstrukturen, die von Antipin *et al.* bei Raumtemperatur und bei 100 K bestimmt wurden zeigen Fehlordnungen mit einer Besetzung von 0.8 : 0.2 (RT), bzw. 0.9 : 0.1 (100K) [187] (siehe Tabelle 3.7). Die mit einer Temperatur von 77 K angegebene Messung von Azokpota *et al.* [188] enthält nur die Informationen über die Zellparameter, so dass keine Aussage über das Vorliegen einer Fehlordnung gemacht werden kann. Allgemein zeigen die bisherigen Literaturarbeiten die Tendenz, dass die Ausprägung der Fehlordnung mit abnehmender Temperatur geringer wird. Anhand dieser Strukturdaten wurde bisher von einem symmetrischen Cp-Ring ausgegangen, da aufgrund der Fehlordnungen bei den Röntgenmodellen die tatsächlichen C-C-Abstände in den Ringen nicht bestimmt werden konnten. Trotz einer Vielzahl an durchgeführten Untersuchungen an Metallocenen liegen keine Tieftemperaturröntgenstudien ( $< 77\text{K}$ ) von Cobaltocen vor. Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher die Verbindung bei einer Temperatur von 11 K mittels Röntgenbeugung untersucht. Es konnte

---

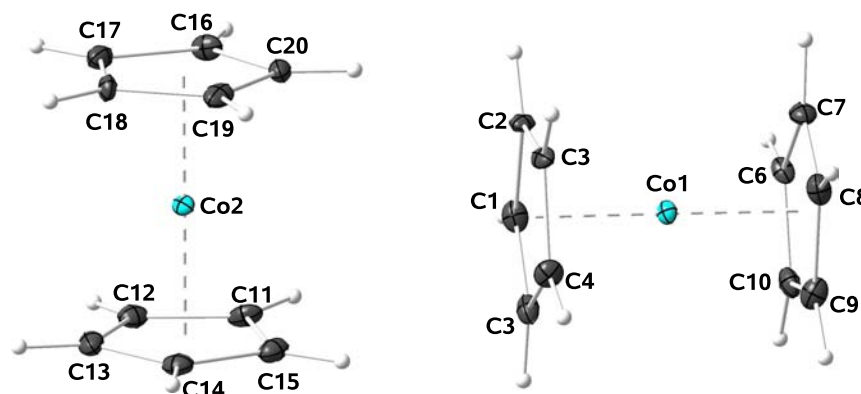
<sup>4)</sup>  $\delta$  bezeichnet den Winkel um den die Cp-Ringe gegeneinander versetzt sind. Im Fall der  $D_{5h}$ -Konformation beträgt  $\delta = 0^\circ$ , Fall der  $D_{5d}$ -Konformation ist  $\delta = 36^\circ$ .

eine deutlich größere Zelle (im Vergleich zu der bisher bekannten Struktur von  $\text{CoCp}_2$ ) mit  $a = 11.395(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.924(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.230(3) \text{ \AA}$  und einem monoklinen Winkel  $\beta = 123.711(6)^\circ$  und einem Volumen von  $1544.1(7) \text{ \AA}^3$  bestimmt werden. Anhand der Auslöschungen wurde die Raumgruppe  $C_c$  ermittelt. Weiterhin wurde im Rahmen dieser Dissertation eine Neutronen-Beugungsstudie bei 1.7 K durchgeführt, um die erhaltenen Ergebnisse der Tieftemperatur-Röntgenstudie zu unterstützen. Auch hier findet sich die Raumgruppe  $C_c$  mit folgenden Zellkonstanten:  $a = 11.390(9) \text{ \AA}$ ,  $b = 15.988(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 10.220(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 123.814(5)^\circ$ ,  $V = 1546.4(15) \text{ \AA}^3$ . In Tabelle 3.7 sind Raumgruppe, Zellkonstanten und Zellvolumen der im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Messungen, sowie die Literaturangaben angegeben. Aus der Strukturlösung ergibt sich, dass die Fehlordnung der Cp-Ringe bei tiefen Temperaturen „ausfriert“ und dadurch zwei kristallographisch unabhängige Moleküle entstehen (siehe Abbildung 3.17). Es findet zunächst ein translationsgleicher Übergang ( $t_2$ ) von  $P2_1/c$  nach  $P_c$  statt und anschließend eine C-Zentrierung zu  $C_c$ . Die zusätzliche Zentrierung beim Übergang erklärt die Vervierfachung des Zellvolumens verglichen mit der RT-Struktur und belegt, dass in  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  ein struktureller Unordnungs/Ordnungs-Übergang bei Temperaturen  $< 100\text{K}$  eintritt.

	1.7K	11K	100 K [187]	RT [187]
	Neutronen	Röntgen	(9:1 Fehlordnung)	(8:2 Fehlordnung)
Raumgruppe	$C_c$	$C_c$	$P2_1/n$	$P2_1/n$
a [ $\text{\AA}$ ]	11.390(9)	11.395(3)	5.779(1)	5.945(1)
b [ $\text{\AA}$ ]	15.988(2)	15.924(3)	7.754(1)	7.720(1)
c [ $\text{\AA}$ ]	10.220(5)	10.230(3)	8.798(1)	9.130(1)
$\beta$ [ $^\circ$ ]	123.814(5)	123.711(6)	91.77(1)	92.64(1)
V [ $\text{\AA}^3$ ]	1546.4(15)	1544.1(7) (386 x 4)	394.053	418.580

**Tab. 3.7:** Ordnung/Fehlordnung in den Cyclopentadienylringen der verschiedenen Röntgenstrukturmodelle bei verschiedenen Temperaturen.

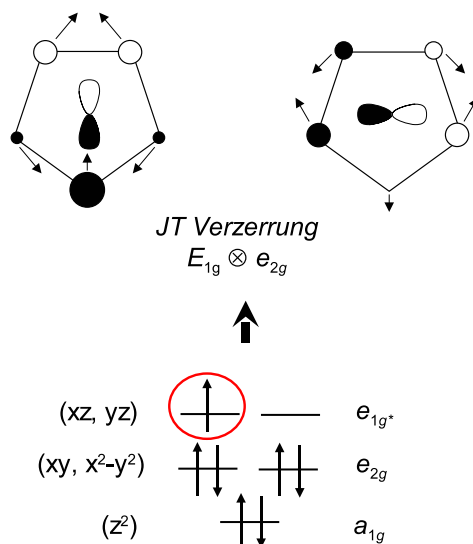
Xu *et al.* [189] beschäftigten sich 2003 ausführlich mit der elektronischen und molekularen Strukturen der Metallocene aus der ersten Übergangsmetallreihe. Anhand von DFT-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass in der Struktur von Cobaltocen ein Symmetrieab-



**Abb. 3.17:** ORTEP-Darstellung und Nummerierungsschema der beiden kristallographisch unabhängigen Cobaltocen-Moleküle bei 11 K. Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

bau stattfindet, da nach dem Jahn-Teller Theorem jedes nicht-lineare Molekülsystem in einem entarteten elektronischen Zustand instabil ist und versucht sich unter Aufhebung der Entartung so zu verzerren, dass ein Molekül niedrigerer Symmetrie und geringerer Energie entsteht. Aufgrund dessen verzerrt die Struktur des Cobaltocens ausgehend von  $D_{5d}$  nach  $C_{2h}$  (ausgehend von  $D_{5h}$  nach  $C_{2v}$ ). Die Symmetriespezies  $C_{2h}$  besitzt zwei fast entartete elektronische Zustände:  $^2A_g$  und  $^2B_g$  (im Fall von  $C_{2v}$ :  $^2B_2$  und  $^2A_2$ ) [189]. Lyssenko *et al.* gehen bei einer topologischen Analyse der Elektronendichten von neutralen Metallocenen der 3d-Metalle von der ekliptischen  $D_{5h}$ -Symmetrie aus [190]. Aufgrund der Jahn-Teller-Verzerrung kommt es zu unterschiedlichen C-C-Bindungsabständen in den Cp-Ringen. Bei der im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Tieftemperatur-Röntgenbeugungsstudie zeigt sich, dass die Abstände innerhalb der Ringe deutlich verschieden sind und von minimal 1.393(8) Å bis maximal 1.447(5) Å reichen. Die Abstände der Cobalt-Atome zu den Ringschwerpunkten betragen  $\text{Co1-Cg1} = 1.726(2)$  Å,  $\text{Co1-Cg2} = 1.717(2)$  Å,  $\text{Co2-Cg3} = 1.721(2)$

$\text{\AA}$  und  $\text{Co2-Cg4} = 1.728(2) \text{ \AA}$ . Die Winkel von den Schwerpunkten der Cp-Ringe zu den jeweiligen Cobalt-Atomen betragen  $(\text{Cg}(1)\text{-Co}(1)\text{-Cg}(2))^{5)} = 179.49(9)^\circ$  und  $\text{Cg}(3)\text{-Co}(2)\text{-Cg}(4) = 179.84(12)^\circ$ .



**Abb. 3.18:** Schematische Darstellung (Projektion entlang der  $M\text{-Cg}$ -Achse) der einfach besetzten entarteten  $d$ -Orbitale in  $D_{5d}$ -Symmetrie und der resultierenden Jahn-Teller-Verzerrung für ein  $d^7$ -Metalloccen [184].

Abbildung 3.18 zeigt ein schematisches MO-Diagramm der einfach besetzten entarteten  $d$ -Orbitale sowie die resultierende Jahn-Teller-Verzerrung. Bei Xu *et al.* [189] finden sich aufgrund der Verzerrung eine kurze, zwei mittlere und zwei lange Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abständen im Cp-Ring. In der hier durchgeführten Röntgenbeugungsstudie zeigt sich bei der Analyse der vier Cp-Ringe ein ähnlicher Trend. Wird über die CC-Abstände der vier Ringe gemittelt, so findet sich ein kurzer CC-Abstand mit  $1.4005 \text{ \AA}$  der von zwei langen CC-Abständen mit je  $1.4338 \text{ \AA}$  benachbart ist und dem zwei mittlere Abstände mit  $1.4168 \text{ \AA}$  und  $1.4295 \text{ \AA}$  gegenüberliegen. Daher ist aufgrund dieser Tieftemperatur-Röntgen-Studie belegt, dass  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  einen strukturellen Jahn-Teller-Übergang bei Temperaturen  $< 100 \text{ K}$  macht, der zu zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen mit einer gestaffelten Konformation mit einem durchschnittlichen Winkel  $\delta = 10.84^\circ$  führt.

<sup>5)</sup> Als Cg (engl.: *center of gravity*) wird der Schwerpunkt der Cyclopentadienyl-Ringe bezeichnet.

## 3.4 Interkalation von Cobaltocen in Zinndiselenid

### 3.4.1 Stand der Forschung

Formstone *et al.* konnten erstmals zeigen, dass  $\text{SnSe}_2$  durch gezielte Interkalation von Cobaltocen Supraleitung bei einer Sprungtemperatur von  $T_c = 6 \text{ K}$  aufweist [22] und weiteten die Untersuchungen auf die Mischreihe  $\text{SnS}_{2-x}\text{Se}_x$  ( $x = 0 - 2$ ) [167] aus. Der Widerstand von  $\text{SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.33}$  weist bei hohen Temperaturen metallischen Charakter auf und durchläuft bei  $T \approx 100 \text{ K}$  ein lokales Maximum, das einer Ladungsdichtewelle zugeschrieben werden kann. Bei  $T_c = 6.1 \text{ K}$  fällt der Widerstand von  $2.5 \cdot 10^{-2} \Omega \text{ cm}$  auf Null [32] ab. O'Hare *et al.* erklären die auftretende Supraleitung mit einem so genannten „Impurity-band“-Modell. In dem Wirtsgitter  $\text{SnSe}_2$  bilden die  $5s^2$ -Elektronen des Zinns ein Valenzband, welches nahe der Fermi-Energie liegt. Dieses Valenzband wird durch den Elektronenübertrag des Donormoleküls Cobaltocen („Impurity-band“) auf das  $\text{SnSe}_2$ -Wirtsgitter energetisch destabilisiert, so dass das Leitungsband teilweise gefüllt wird und daraus metallisches Verhalten resultiert [32]. In einer späteren Arbeit von O'Hare *et al.* ergab sich für das Hybridmaterial  $\text{SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.3}$  ein  $T_c$  von  $8.3 \text{ K}$  [31]. Die Ursache dieser höheren Sprungtemperatur bei fast gleichem Interkalationsgrad wird nicht weiter erläutert.

Das Hybridmaterial  $\text{SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.3}$  wurde in der Literatur aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften (Supraleitung) ausgiebig untersucht. Insbesondere wurden auch strukturelle Untersuchungen, wie NMR-Messungen und Einkristallstrukturanalysen durchgeführt, um die Anordnung der Gastmoleküle im Wirtsgitter zu klären [26, 27]. Bereits Dines zeigte 1975 die Ausrichtung von Cobaltocen und Chromocen innerhalb der Schichten von Übergangsmetalldichalkogeniden. Es wird eine Aufweitung der  $c$ -Achse um  $5.35 \text{ \AA}$  bei der Interkalation von  $\text{CoCp}_2$  in  $\text{SnS}_2$  gefunden und auf Grund dessen auf eine parallele Anordnung (bezogen auf die molekulare  $C_5$ -Achse des Metallocens) der Gäste zu den Schichten des Wirtsgitters geschlossen. Die angenommene Ausrichtung der Moleküle basiert auf der experimentell bestimmten Schichtaufweitung der Wirtsgitter und den Van-der-Waals-Dimensionen des Gastes. Weiterhin wird über die räumliche Ausdehnung des Gastes auf den möglichen Interkalationsgrad geschlossen [191]. Formstone *et al.* [192] machen einen

Strukturvorschlag, der Cobaltocen senkrecht zu den  $\text{SnSe}_2$ -Schichten zeigt. O'Hare konnte kurz drauf anhand einer Röntgenbeugungsstudie an Einkristallen das Modell mit paralleler Anordnung der Gastmoleküle unterstützen [26, 32]. Nachfolgende NMR-Studien lassen aufgrund zweier unabhängiger Signale ebenfalls auf eine solche Ausrichtung schließen [25, 27, 193]. In der CSD [194] Datenbank ist von O'Hare *et al.* eine Einkristallstruktur von  $\text{SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.3}$  hinterlegt [26]. Dort fehlen jedoch die Atomkoordinaten der Cyclopentadienylringe, so dass daraus keine Aussage über eine senkrechte oder parallele Anordnung der Moleküle gemacht werden kann. Die Zellparameter wurden wie folgt angegeben:  $a = 3.600 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.600 \text{ \AA}$ ,  $c = 22.400 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 90^\circ$ , Raumgruppe  $P1$ <sup>6)</sup>. Die Atompositionen von Zinn und Schwefel lassen keine Rückschlüsse auf das zugrunde liegende Wirtsgitter zu.

Alle in der Literatur angegebenen Interkalationsverbindungen von  $\text{SnSe}_2$  und  $\text{SnS}_2$  wurden mit einer Gastkonzentration von ca. 30 % Cobaltocen publiziert [173, 191, 195]. In den ersten Arbeiten von Dines über die Interkalation von Metallocenen in Schichtdichalkogenide wurden sehr kurze Interkalationszeiten angegeben. Im Fall der Verbindung  $\text{SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.29}$  wird eine Reaktionsdauer von 4 Tagen bei einer Temperatur von  $100^\circ\text{C}$  spezifiziert. Die Interkalationsverbindungen wurden durch Zugabe von Lösungen der Metallocene zu den Wirtsgittern hergestellt, wobei Angaben zu den verwendeten Lösungsmitteln fehlen [191]. Beneš *et al.* hingegen haben die Interkalation von  $\text{CoCp}_2$  in  $\text{SnSe}_2$  als Festkörperreaktion vorgenommen. Das Wirtsgitter wird dabei als Pulver zusammen mit dem zu interkalierenden Gast Cobaltocen in evakuierte Glasampullen eingeschmolzen und 14 Tage bei einer Temperatur von  $125^\circ\text{C}$  gehalten. Das überschüssige  $\text{CoCp}_2$  wurde anschließend mittels Sublimation entfernt [195]. Formstone und O'Hare gehen in ihren Arbeiten schließlich wieder auf die nasschemische Interkalation der Zinndichalkogenide mit Cobaltocen über. Auch hier wurden alle Produkte mit einem Interkalationsgrad von mindestens 30% Cobaltocen publiziert. [32, 168, 169, 196].

---

<sup>6)</sup> Die von O'Hare *et al.* [26] angegebenen Zellkonstanten sind jedoch nicht kompatibel mit einer vollständig interkalierten 2H-Phase (Stage 1 Interkalationsverbindung), sondern entsprächen einer Verdoppelung der  $c$ -Achse.



In Kapitel 3.2 konnte bereits gezeigt werden, dass für  $\text{SnSe}_2$  unterschiedliche polytype Phasen, wie 1T(2H) und 9R(18R) vorliegen<sup>7)</sup>. Diese Wirtsgitter konnten im Rahmen dieser Dissertation phasenrein in einkristalliner Form hergestellt und charakterisiert werden. Im Folgenden sollen diese Wirtsgitter gezielt interkaliert und die erhaltenen Interkalationsverbindungen ebenfalls röntgenographisch untersucht werden. So soll sich zeigen, ob der maximal mögliche Interkalationsgrad von der Natur der jeweiligen polytypen Phase abhängt. Weiterhin soll die Schichtaufweitung in unterschiedlich stark interkalierten Wirtsgittern untersucht werden.

#### 3.4.2 Interkalation

Aufgrund der Luftempfindlichkeit der Proben wurden die Interkalationen der Wirtsgitter mit Cobaltocen vollständig unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die Wirtsgitter wurden mit Lösungsmittel und  $\text{CoCp}_2$  versetzt und verblieben eine definierte Zeit bei verschiedenen Temperaturen in einem Heizblock. Weitere Angaben über die interkalierten Probensysteme sind in Kapitel 4.9 zu finden. Variiert wurde zunächst nur die Interkalationsdauer, um die gewünschten Interkalationsgrade zu erreichen. Bei der Interkalation wurden etwa 100 mg des Wirtsgitters mit der gleichen Menge an Cobaltocen in ein Schraubdeckelglas gegeben und anschließend mit 4 ml Lösungsmittel versetzt. Nach Beendigung der Interkalation wurden die Kristalle dreimal mit je 5 ml Lösungsmittel gewaschen. Das jeweils für die Interkalation verwendete Lösungsmittel wurde auch zum Waschen der Proben verwendet. Die Waschlösung war nach dem letzten Schritt farblos. Dadurch konnte sichergestellt werden, dass kein überschüssiges, nicht interkaliertes Cobaltocen, auf der Oberfläche der Kristalle zurückblieb und die anschließend durchgeführten Analysen einen überhöhten Cobaltocengehalt lieferten. Die ersten Ansätze wurden mit Acetonitril und einer Interkalationstemperatur von 65°C durchgeführt. Es wurde ein maximaler Interkalationsgrad von 25.8 % Cobaltocen in einem 1T(2H)-Wirtsgitter erreicht. Weitere Versuche wurden mit *p*-Xylol und einer Temperatur von 135°C vorgenommen, um die in der Literatur angegebenen Gastkonzentration von 33 % Cobaltocen zu erreichen. Es zeigte sich allerdings, dass selbst bei signifikant

---

<sup>7)</sup> Die bisher in der Literatur verwendete Nomenklatur wird zusätzlich in Klammern angegeben, um mit den von O'Hare *et al.* hergestellten Interkalationsverbindungen Vergleiche ziehen zu können.

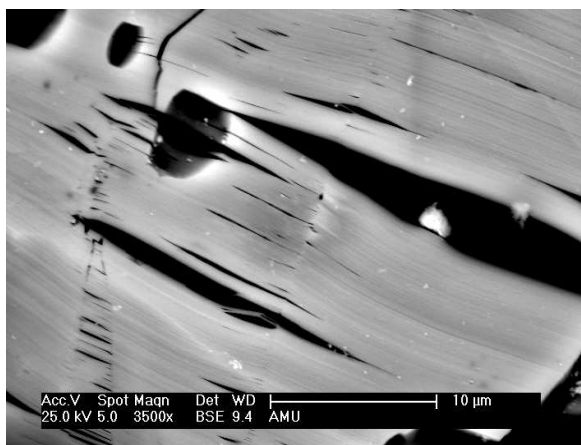
längeren Interkalationsdauern, sowie der erhöhten Synthesetemperatur dieser Wert nicht zu erreichen war.

Grundsätzlich ist zu beobachten, dass sich die Kristalle der 1T(2H)-Phase von  $\text{SnSe}_2$  in einem kürzeren Zeitraum und auch zu einem höheren Grad interkalieren lassen, als die der 9R(18R)-Phase. Bei einer Interkalationsdauer von 21 Tagen konnte bei der 1T(2H)-Phase eine maximale Gastkonzentration von ca. 19 % gefunden werden, wohingegen die 9R(18R)-Phase einen maximalen Wert von ca. 17 % erreichte<sup>8)</sup>. Die höchst möglichen Konzentrationen nach 13 Wochen wurden mit 21 % bei der 9R(18R)-Modifikation und mit 26 % bei der 1T(2H)-Modifikation erreicht. Dies führt zu der Annahme, dass für höhere Interkalationsgrade bereits zuviel Gitterenergie überwunden werden muss, so dass keine weiteren Gastmoleküle in die Schichten interkaliert werden. Eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen hohen Maximalkonzentrationen in den polytypen Phasen könnte die unterschiedliche Stapelfolge der Modifikationen sein. Da sich die 1T(2H)-Phase nicht in ihrer Stapelsequenz unterscheidet (siehe Abbildung 3.11) ist dadurch theoretisch keine Schicht bevorzugt und der Gast kann in alle freien Schichtlücken gleich eindringen. In der 9R(18R)-Phase liegt dagegen eine komplexere Stapelfolge vor, in der sich äquivalente und nicht äquivalente Schichtlücken abwechseln (siehe Abbildung 3.14). Die möglichen Strukturmodelle werden im Anschluss vorgestellt und diskutiert. Allgemein sind Schichtverbindungen mit stärkeren Van-der-Waals-Wechselwirkungen zwischen den Schichten schwerer zu interkalieren. So lässt sich erklären, dass die  $\text{SnSe}_2$ -Wirtsgitter im Vergleich zu den  $\text{SnS}_2$ -Wirtsgittern langsamer interkaliert werden [32, 167]. Schwefel besitzt im Gegensatz zu Selen eine höhere Elektronegativität ( $\Delta\text{EN} = 0.03$  [197]). Bei dem Übertrag der Elektronen vom Gast auf den Wirt erhält man deshalb eine höhere negative Partialladung am Schwefel im Vergleich zu Selen und es ist eine geringere Energie aufzubringen, um die  $\text{SnS}_2$ -Schichten im Vergleich zu den  $\text{SnSe}_2$ -Schichten aufzuweiten. So neigen Zinndisulphide dazu, Gastmoleküle unter milderen Bedingungen und in kürzerer Zeit zu interkalieren, als die entsprechenden isomorphen Zinndiselenide. In Abbildung 3.19 ist eine ESEM-Aufnahme eines interkalierten Kristalls zu sehen, in dem deutlich die Schichtstruktur des Wirtsgitters zu erkennen ist.

---

<sup>8)</sup> Meist lag der Wert der interkalierten 9R(18R)-Kristalle allerdings bei nur ca. 10 % Gastkonzentration.

Im Folgenden sollen die interkalierten  $\text{SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_x$ -Verbindungen mit unterschiedlichem Gastgehalt hinsichtlich ihrer Schichtaufweitung und der Struktur untersucht werden. Desweiteren soll anhand der räumlichen Ausdehnung des Gastes Cobaltocen die theoretisch maximale Gastkonzentration im Wirtsgitter bestimmt werden.



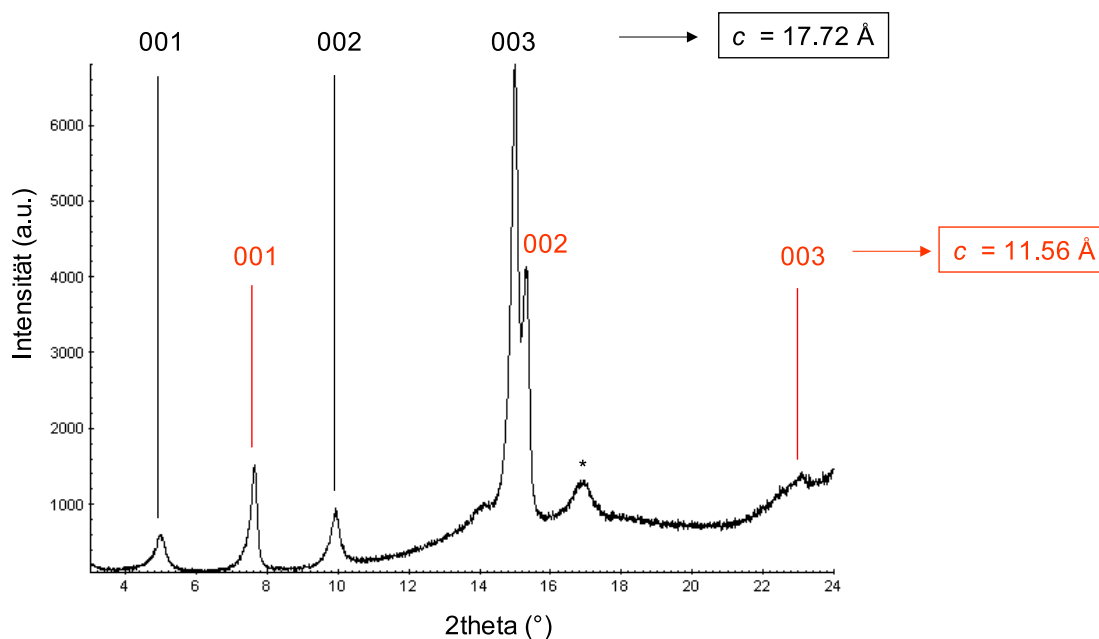
**Abb. 3.19:** ESEM-Aufnahme eines interkalierten Kristalls (SA398) mit einem Cobaltocengehalt von 25.6 %.

#### 3.4.3 Strukturuntersuchungen der interkalierten Systeme

Nach der Interkalation wurden die erhaltenen Proben mittels Röntgendiffraktion untersucht. Es zeigte sich, dass durch die Interkalation die Kristallinität der Proben zu einem großen Teil verloren ging, wodurch bei den erhaltenen Diffraktogrammen die Intensität der Reflexe gegenüber dem Untergrund meist sehr gering war. Abbildung 3.20 zeigt ein indiziertes Pulverdiffraktogramm eines interkalierten  $1\text{T}(2H)$ -Wirtsgittes mit einem Cobaltocengehalt von 25 %, in dem das Intensitäts-zu-Untergrund-Verhältnis eine Interpretation der Reflexlagen zulässt. So soll zuerst die Aufweitung der Schichten der interkalierten Verbindungen anhand von Pulvermessungen bestimmt werden. Man kann deutlich separierte Reflexe entlang  $00l$  erkennen, die sich zwei verschiedenen Schichtaufweitungen zuordnen lassen. Zum Einen lassen sich die Reflexe (rot indizierte Reflexe, unten) einer Zelle mit den Zellparametern  $a = 3.81 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.81 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.56 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$  und  $\gamma = 120^\circ$  zuordnen. Dies entspricht einer Aufweitung der  $c$ -Achse um  $5.43 \text{ \AA}$  gegenüber dem  $1\text{T}(2H)$ -Wirtsgitter ( $c = 6.1342(15) \text{ \AA}$ ). Daraus lässt sich folgern, dass in jede Schicht Cobaltocen interkaliert wird

und damit eine Stage 1 Interkalationsvariante vorliegt. O'Hare findet bei der interkalierten Verbindung  $\text{SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.33}$  eine Schichtaufweitung von  $5.56 \text{ \AA}$  [32]. Weiterhin finden sich allerdings Reflexe (schwarz indizierte Reflexe, oben), die einer Stage 2 Interkalationsvariante eines  $1\text{T}(2\text{H})$ -Wirtsgitters entsprechen. Dort findet sich eine Zelle mit den Zellparametern  $a = 3.81 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.81 \text{ \AA}$ ,  $c = 17.72 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$  und  $\gamma = 120^\circ$ , was auf eine Aufweitung der  $c$ -Achse schließen lässt, wenn nur jede zweite Schicht des Wirtsgitters interkaliert ist. Anhand des Interkalationsgrades von 25 % kann man annehmen, dass sich die Interkalation in einem Übergang von Stage 2 nach Stage 1 und damit nahe einer vollständigen Interkalation befindet. In dem hier vorliegenden Probensystem liegen beide Interkalationsvarianten gleichzeitig vor, da das Diffraktogramm sowohl eine Aufweitung der  $c$ -Achse auf  $11.56 \text{ \AA}$  als auch auf  $17.72 \text{ \AA}$  zeigt. Das von N. Daumas und A. Hérnod [166] aufgestellte Modell der Inselbildung der Gäste in den Schichten des Wirtes (siehe Kapitel 3.1.4, Abbildung 3.8) ist kompatibel mit der hier gemessenen Verbindung. Der Gast ist in jeder Schicht vorhanden, aber nicht alle Schichten sind vollständig aufgefüllt. Dadurch werden unterschiedliche *Stage Orders* in verschiedenen Domänen des Wirtsgitters gebildet. Es zeigte sich, dass die Aufweitung der interkalierten Schichten durch das Gastmolekül Cobaltocen in beiden hier gefundenen *Stage Orders* der  $1\text{T}(2\text{H})\text{-SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.25}$ -Verbindung ca.  $5.43 \text{ \AA}$  beträgt.

Der Effekt des Staging weist drauf hin, dass es zu einem kleineren Verlust an Gitterenergie kommt, wenn die Gastmoleküle nicht in jede Schicht eingelagert werden. Der Zustand minimaler Energie eines interkalierten Systems entspricht dem mit minimaler Anzahl an interkalierten Schichten für einen bestimmten Interkalationsgrad, da die Coulomb-Abstoßung der interkalierten Atome bzw. Moleküle untereinander mit einbezogen werden muss [198]. Damit ergibt sich für jedes Staging Modell ein maximaler Interkalationsgrad. So konnten Scholz und Frindt [199] anhand der Interkalation von Silber in  $\text{TiS}_2$  zeigen, dass Stage 2 bei einem Interkalationsgrad zwischen 0.15 und 0.25 auftritt, gefolgt von Stage 1 bei einem Interkalationsgrad zwischen 0.35 und 0.42. Eine fortschreitende Interkalation zum nächsten Staging-Modell ließe sich allerdings nur erklären, wenn bereits interkalierte Schichten wieder entleert würden und damit die Interkalation zu höherem Interkalationsgrad langsamer verläuft. Diese Annahme wird für die hier untersuchten Proben anhand des Cobaltocengehalts, der bei ansteigender Interkalationsdauer erreicht werden kann, bestätigt. So erhält



**Abb. 3.20:** Indiziertes Pulverdiffraktogramm von interkaliertem 1T(2H)-SnSe<sub>2</sub> mit einem Cobaltocengehalt von 25 % (SA813) gemessen mit CuK<sub>α</sub> Strahlung ( $\lambda = 1.54051 \text{ \AA}$ ). Die mit einem Stern gekennzeichnete Intensität entsteht durch die Probenpräparation mit Mylarfolie. Die schwarz indizierten Reflexe (oben) zeigen eine Schichtaufweitung in  $c$  auf  $17.72 \text{ \AA}$ , die rot indizierten Reflexe (unten) zeigen eine Aufweitung auf  $11.56 \text{ \AA}$ .

man bei einer Interkalationsdauer von 3 Wochen bei einem 1T(2H)-Wirtsgitter bereits einen Cobaltocengehalt von 19 %, bei einer Interkalationsdauer von 13 Wochen einen Gehalt von 25 %. Zudem wird der maximale Interkalationsgrad von der lokalen Anordnung der Gastmoleküle relativ zum Wirtsgitter beeinflusst. Daher werden im Folgenden die möglichen Orientierungen der CoCp<sub>2</sub>-Moleküle im SnSe<sub>2</sub>-Gitter näher untersucht und der theoretisch maximal mögliche Interkalationsgrad bestimmt.

Betrachtet man das zweidimensionale Wirtsgitter SnSe<sub>2</sub> und den Gast Cobaltocen, so kommen grundsätzlich zwei unterschiedliche Anordnungen des Gastes im Wirt in Frage: das Gastmolekül kann sich senkrecht oder parallel (bezogen auf die molekulare C<sub>5</sub>-Achse) zu den Schichten des Wirtsgitters einlagern. In Abbildung 3.21 ist die senkrechte sowie die

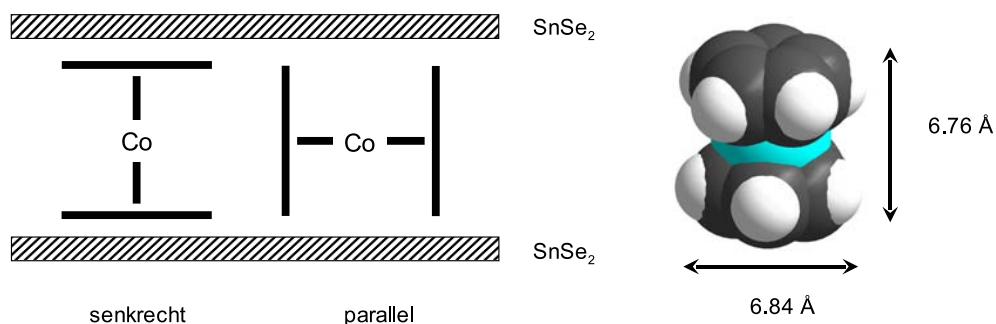
parallele Anordnung der Moleküle mit den entsprechenden Van-der-Waals-Dimensionen dargestellt. Aufgrund der verschiedenen Ausdehnungen des Gastmoleküls erhält man in Abhängigkeit der Anordnung unterschiedliche maximale Interkalationsgrade. Die Berechnungen der Van-der-Waals-Ausdehnungen für Cobaltocen ergeben 6.76 Å und 6.84 Å für die senkrechte bzw. parallele Anordnung. Diese Werte erhält man aus den Bindungsabständen<sup>9)</sup> der Atome im Molekül und den Van-der-Waals-Radien<sup>10)</sup> von 1.70 Å für Kohlenstoff [200] und 1.09 Å für Wasserstoff [201]. Einfache theoretische Überlegungen zum maximalen Interkalationsgrad in  $\text{SnSe}_2$  mit Hilfe der Van-der-Waals-Radien von Cobaltocen und der Schichtabstände, bzw. *ab*-Ebene ( $a = 3.81$  Å,  $b = 3.81$  Å) des Wirtsgitters führen zu dem Schluss, dass bei senkrechter Anordnung maximal 34 % Cobaltocen in das Schichtsystem interkaliert werden kann, bei paralleler Anordnung maximal 27 %. Dabei wird die *ab*-Ebene des Wirtsgitters ( $12.57$  Å<sup>2</sup>) mit den Flächen des Cobaltocens in Verhältnis gesetzt ( $36.75$  Å<sup>2</sup> bei senkrechter Anordnung und  $46.24$  Å<sup>2</sup> bei paralleler Anordnung). Die Molekülgestalt des Cobaltocens wird bei diesen Berechnungen zur Vereinfachung als Zylinder angenommen. Da jedoch die Schichtaufweitung entlang der *c*-Achse pro Schicht 5.43 Å beträgt, wie anhand eigener Messungen an  $1\text{T}(2\text{H})\text{-SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.25}$  bestimmt wurde, wird zur Berechnung des maximalen Interkalationsgrades bei paralleler Anordnung eine geringere Ausdehnung des Gastes (5.43 Å statt 6.76 Å) angenommen und damit ein Wert von 34 % erhalten. Dieser maximale Interkalationsgrad entspricht Stage 1. Die Folge ist, dass sich im Idealfall für die Stage 2 Interkalationsvariante ca. 17 % Cobaltocen als maximaler Wert ergeben und 11.3 % für die Stage 3 Interkalationsvariante. Für die untersuchte  $1\text{T}(2\text{H})\text{-SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.25}$ -Verbindung bedeutet dies, dass sich das System im Übergang von Stage 2 nach Stage 1 befindet, der maximal mögliche Interkalationsgrad aber noch nicht erreicht ist. Im Pulverdiffraktogramm (siehe Abbildung 3.20) lassen sich daher Reflexe beider Stage Orders finden und zwei Zellparameter *c* mit 11.56 Å für Stage 1 und 17.72 Å für Stage 2 bestimmen. Evans *et al.* hingegen zeigen bei ihren kinetischen Studien zur Interkalation von  $\text{CoCp}_2$  in  $2\text{H-SnS}_2$  und  $2\text{H-SnSe}_2$ , dass kein Hinweis auf Staging zu finden ist [163]. Es werden dort keine höhe-

---

<sup>9)</sup> Der durchschnittliche Abstand der Kohlenstoffatome zum Ringschwerpunkt beträgt 1.20 Å, der des Cobaltatoms zum Ringschwerpunkt 1.72 Å. Der Kohlenstoff-Wasserstoff-Abstand wird mit 1.09 Å angenommen.

<sup>10)</sup> Die hier verwendeten Van-der-Waals-Radien sind der Cambridge Structural Database (CSD) bzw. den dort angegebenen Literaturstellen entnommen [194, 200, 201].

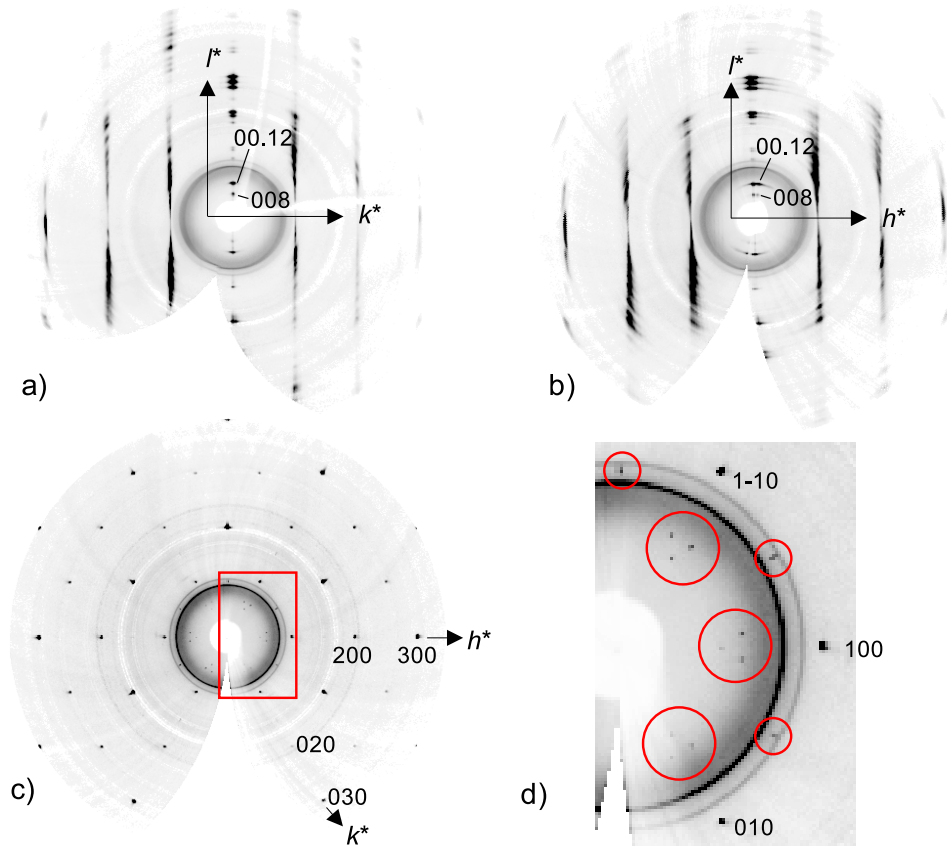
ren Stage Orders innerhalb der Interkalationsverbindungen beobachtet und in allen Fällen Stage 1 Interkalationsvarianten der Zusammensetzung  $MX_2(\text{CoCp}_2)_{0.30 \pm 0.05}$  ( $M = \text{Zr, Sn, Ta, Ti}$ ;  $X = \text{S, Se}$ ) erhalten. Dies steht in klarem Widerspruch zu den im Rahmen dieser Dissertation bisher erhaltenen Ergebnisse.



**Abb. 3.21:** Darstellung der senkrechten und parallelen Anordnung von Cobaltocen innerhalb der Zinndiselenid-Schichten mit den Van-der-Waals Radien.

Um die Schichtaufweitung von  $5.43 \text{ \AA}$  auch in der  $9R(18R)$ -Modifikation von  $\text{SnSe}_2$  nachweisen zu können und weitere Staging Varianten zu bestimmen, wurde ein geeigneter Einkristall mit einem  $\text{CoCp}_2$ -Gehalt von 10 % bei einer Temperatur von 6 K untersucht. Die Indizierung der Reflexe ergibt eine Aufweitung der Schichten entlang der  $c$ -Richtung von  $55.26 \text{ \AA}$  des Wirtsgitters auf  $71.6 \text{ \AA}$  der interkalierten Spezies. Die Gesamtaufweitung beträgt damit  $16.34 \text{ \AA}$ . Insgesamt konnte eine Zelle mit den Zellkonstanten  $a = 3.81 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.81 \text{ \AA}$ ,  $c = 71.6 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$  und  $\gamma = 120^\circ$  bestimmt werden. Ob die interkalierte Verbindung wie das Wirtsgitter noch immer in einer trigonalen Raumgruppe vorliegt konnte allerdings nicht zweifelsfrei bestimmt werden. Eine vollständige Strukturlösung war anhand der stark verschmierten Reflexlagen in den  $0kl$ - und den  $h0l$ -Ebenen nicht möglich (siehe Abbildung 3.22a und b). Anhand der in  $1T(2H)\text{-SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.25}$  gefunden Aufweitung von  $5.43 \text{ \AA}$  pro interkalierter Schicht kann daher darauf geschlossen werden, dass in dem hier untersuchten  $9R(18R)\text{-SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.10}$  System jede dritte Schicht interkaliert wurde. Dies entspricht damit einer Stage 3 Interkalationsvariante, was auch mit dem Interkalationsgrad von 10 % in Einklang ist. Abbildung 3.22c zeigt die  $ab$ -Ebene. Hier kann man deutlich erkennen, dass die Struktur erhalten bleibt, die Schichten entlang der  $c$ -Achse hingegen weisen nur in  $00l$  deutlich separierte Reflexe auf.



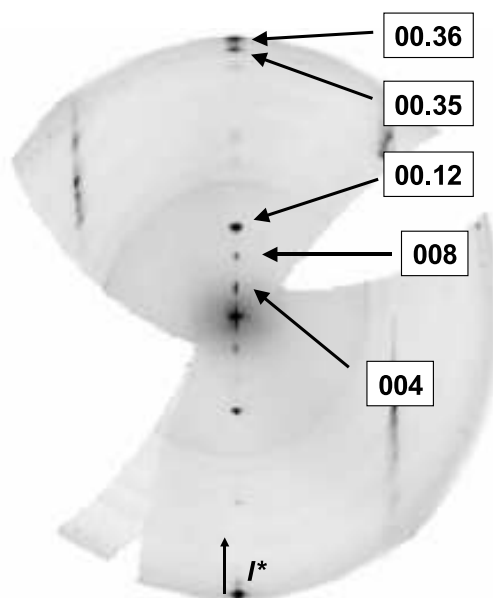


**Abb. 3.22:** Reziproke Ebenen rekonstruiert aus der Messung von  $9\text{R}(18\text{R})\text{-SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.1}$  (SA472) : a)  $0kl$ -Ebene, b)  $h0l$ -Ebene, c)  $hk0$ -Ebene und d) Vergrößerung des rechteckigen Ausschnitts der  $hk0$ -Ebene, die zusätzliche Überstrukturereflexe in der  $ab$ -Ebene zeigt. Diese mit roten Kreisen markierte Überstrukturereflexe sind möglicherweise ein Hinweis auf die Anwesenheit von Ladungsdichtewellen [23].

Die Messung wurde mit einem Detektor-zu-Probe-Abstand von 180 mm ohne Theta-Offset durchgeführt ( $\lambda_{\text{Mo}} = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Damit kann ein maximaler Beugungswinkel von  $\theta = 21.97^\circ$  ( $d = 0.95 \text{ \AA}$ ) erreicht werden. Der minimale Beugungswinkel ist ebenfalls durch den Detektorabstand sowie durch den Durchmesser des Primärstrahlfängers determiniert und beträgt bei der hier durchgeführten Messung  $\theta = 2^\circ$  ( $d = 10.18 \text{ \AA}$ ). Der  $00l$ -Reflex mit dem kleinsten Index der aufgrund des minimalen Beugungswinkels und der langen  $c$ -Achse von  $71.6 \text{ \AA}$  zu detektieren war, ist der  $008$ -Reflex bei einem Winkel von  $\theta = 2.28^\circ$ .  $00l$ -Reflexe mit kleineren

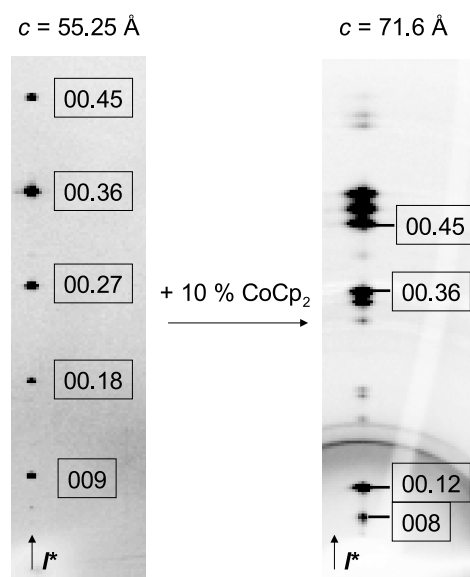


Indizes werden bereits vom Primärstrahlfänger abgeschirmt. Um Reflexe bei kleineren Beugungswinkeln aufnehmen zu können, wurde deshalb der Detektor-zu-Probe-Abstand auf 450 mm erhöht. Der regulär verwendete Primärstrahlfänger wurde durch eine Bleiplatte mit minimalem Durchmesser ersetzt, der durch den Durchmesser des Primärstrahls festgelegt wird. Diese wurde direkt auf die Image Plate aufgebracht. Damit war es möglich zusätzlich Reflexe mit kleineren Indizes zu detektieren und die Reflexpositionen präziser zu bestimmen. Die Intensität im Plattenzentrum (siehe Abbildung 3.23) ist keinem Reflex zuzuordnen, sondern entsteht technisch bedingt beim Auslesen der Bildplatte.



**Abb. 3.23:** Reziproke  $0kl$ -Ebene rekonstruiert aus der Messung von  $9R(18R)$ - $\text{SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.1}$  (SA472) bei einem Detektor-zu-Probe-Abstand von 450mm.

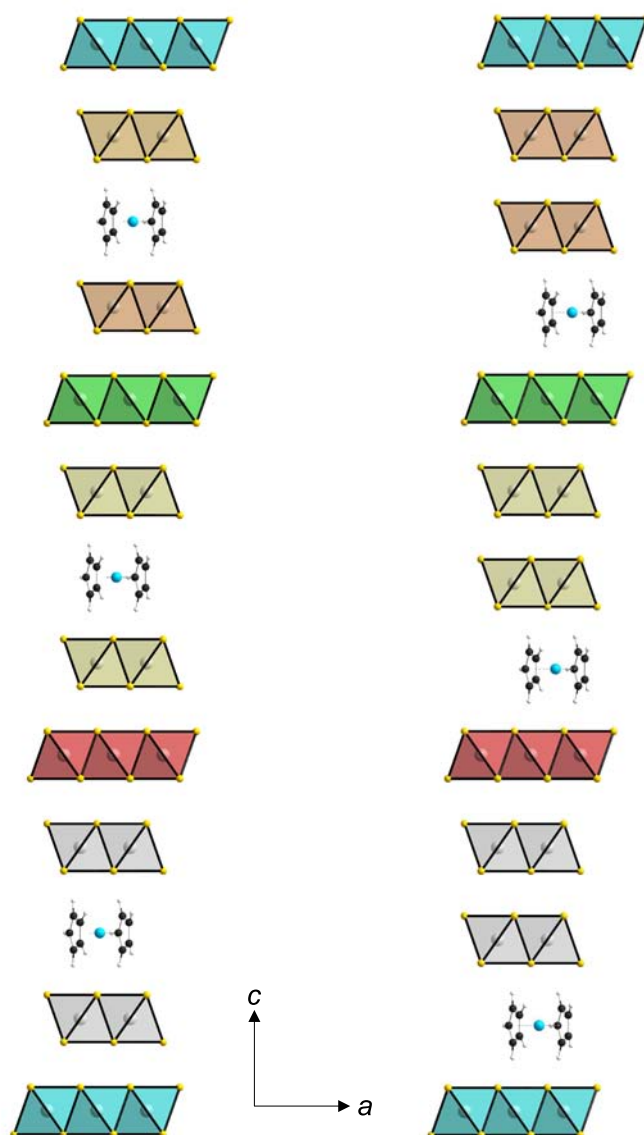
Abbildung 3.24 zeigt einen direkten Vergleich der  $00l$ -Reflexe des  $9R$ -Wirtsgitters und der  $00l$ -Reflexe der interkalierten Verbindung. Die Aufweitung Zelle entlang der  $c$ -Achse in Verbindung mit dem Gastgehalt von 10 % unterstützt die Vermutung, dass jede dritte Schicht interkaliert wird [202, 203].



**Abb. 3.24:** Ausschnitt der reziproke Ebenen rekonstruiert aus den Einkristallmessungen von  $9\text{R}(18\text{R})\text{-SnSe}_2$  bei Raumtemperatur (links) und  $9\text{R}(18\text{R})\text{-SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.1}$  bei 6K (rechts). Dargestellt sind nur die 00 $l$ -Reflexe.

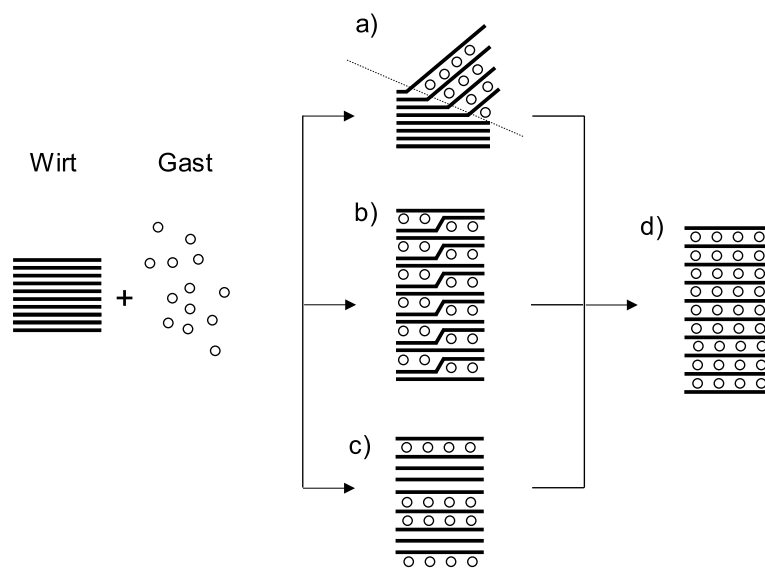
Während bei der Interkalation in die  $1\text{T}(2\text{H})$ -Phase keine Unterschiede zwischen den Schichtabständen zu finden sind, sind bei der Interkalation in die  $9\text{R}(18\text{R})$ -Phase von  $\text{SnSe}_2$  zwei mögliche Anordnungen der interkalierten Moleküle denkbar. Innerhalb einer Einheitszelle liegen äquivalente und nicht-äquivalente Schichten vor, wie bereits in Abbildung 3.14 zu erkennen ist. Die beiden möglichen Varianten von Stage 3 mit einem Cobaltocengehalt von 10 % in  $9\text{R}(18\text{R})\text{-SnSe}_2$  sind in Abbildung 3.25 wiedergegeben. Die Gesamtaufweitung der Schichten innerhalb einer Elementarzelle ist in beiden Modellen gleich. Die tatsächliche Anordnung der Gastmoleküle im Wirtsgitter lässt sich aber wohl endgültig nur durch ein Röntgenstrukturmodell lösen. Diese werden jedoch dadurch erschwert, dass durch die Vielzahl an möglichen Anordnungen der Gastmoleküle offensichtlich die geordnete Struktur der interkalierten Verbindung partiell verloren geht, was damit einer detaillierten Röntgenstrukturanalyse entgegen wirkt.

Es werden bereits in der Literatur verschiedene Modelle des Interkalationsmechanismus diskutiert [204]. Zum Einen besteht die Möglichkeit, dass in dem kristallinen Wirtsgitter



**Abb. 3.25:** Schematische Darstellung der interkalierten Cobaltocenmoleküle in 9R(18R)-SnSe<sub>2</sub> in einer Stage 3 Interkalationsvariante; links: Einlagerung zwischen den äquivalenten Schichten; rechts: Einlagerung zwischen nicht äquivalenten Schichten.

interkalierte und nicht interkalierte Bereiche nebeneinander vorliegen. Damit würde ein 2-Phasen System existieren, das als Übergangszone zu einer fortschreitenden Interkalation beschrieben werden kann [205, 206]. Bis zur vollständigen Interkalation würden damit das reine Wirtsgitter und die interkalierte Spezies in einem Kristall gleichzeitig vorliegen (siehe Abbildung 3.26a).



**Abb. 3.26:** Schematische Darstellung der unterschiedlichen Interkalationsmodelle: a) 2-Phasen System mit gleichzeitigem Vorliegen von reinem Wirtsgitter und interkalierter Phase in einem Kristall; b) Domänen-Modell nach Daumas und Hérlod; c) Hendricks–Teller fehlgeordnete Schichtstruktur und d) vollständig interkalierte Verbindung (Stage 1) [204].

Ein zweites denkbare Modell beschreibt, dass der Gast an allen Schichten des Wirtsgitters gleichzeitig ansetzt, d.h. aufgrund der Interkalation bildet sich eine Überstruktur im Kristall aus [207, 208]. Wenn die Interkalation zu einer regelmäßigen Abfolge von gefüllten und leeren Schichten führt, dann kommt es zum so genannten Staging [209]. Nach dem Domänen-Modell von Daumas und Hérlod bildet der Gast aufgrund der gegenseitigen Wechselwirkung Inseln, ist aber in jeder Schicht des Wirtes vertreten [166]. Dieses Modell wird genutzt, um den Übergang von einer Stage-Interkalationsvariante in die nächste zu beschreiben. Liegen im Wirtsgitter Zonen des Gastes willkürlich verteilt vor (*random stage*) [210], d.h. es liegen besetzte und nicht besetzte Schichten des Wirtes in ungeordneter Reihenfolge

vor, dann wird während des Interkalationsprozesses eine Hendricks–Teller fehlgeordnete Schichtstruktur gebildet [211, 212] (siehe Abbildung 3.26c). All diese Prozesse führen bei fortschreitender Interkalation und ausreichender Gastkonzentration zu einem vollständig gefüllten Wirtsgitter mit Stage 1. Das Vorliegen einer dieser beiden letztgenannten Interkalationsvarianten ist bei dem hier untersuchten System  $\text{SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_x$  wahrscheinlicher, da sich keine dominanten Bereiche des reinen Wirtsgitters mehr zeigen. Anhand der Einkristalluntersuchungen an  $9R(18R)\text{-SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.10}$  kann man deutlich separierte Reflexe entlang  $00l$  finden, damit lässt sich eindeutig die Gesamtaufweitung der Schichten innerhalb der Elementarzelle und eine Stage 3 Interkalation bestimmen. Bei dem untersuchten  $1T(2H)\text{-SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.25}$ -System konnte sogar gezeigt werden, dass sowohl Stage 2 als auch Stage 1 innerhalb der Interkalationsverbindung vorliegen.

### 3.5 Zusammenfassung

Das Hybridmaterial  $\text{SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_x$  zeigt vielfältige interessante physikalische Eigenschaften. Von besonderem Interesse ist hierbei, dass das halbleitende System  $\text{SnSe}_2$  erst durch die Interkalation mit Cobaltocen ( $\text{CoCp}_2$ ) supraleitend wird [22]. Das Ziel im Rahmen dieser Dissertation lag daher bei der phasenreinen Herstellung des Wirtsgitters, um dieses im Anschluss gezielt zu interkalieren und für physikalische Untersuchungen zur Verfügung zu stellen. Viele zweidimensionale Schichtverbindungen, so auch das hier für die Interkalation verwendete Wirtsgitter  $\text{SnSe}_2$  zeigen das Phänomen der Polytypie. In der Literatur wurden bereits einige Polytypen, wie z.B. die 2H- und die 18R-Modifikation dieser Verbindung beschrieben [134]. Auffallend war hierbei, dass die Angabe des Polytyps der 2H-Phase und die Strukturbeschreibung der Phase im Widerspruch stehen. Die im Rahmen dieser Dissertation synthetisierten  $\text{SnSe}_2$  Einkristalle wurden daher mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht, um deren korrekte polytype Bezeichnung bestimmen zu können. Es zeigte sich, dass die in der Literatur als 2H Phase angegebene Struktur mit zwei unabhängigen Selenatomen und nur einem Zinnatom in der Raumgruppe  $P\bar{3}m1$  beschrieben werden kann. Das Metallatom ist trigonal-antiprismatisch umgeben und es lässt sich entsprechend nur eine Schichtabfolge gemäß dem  $\text{CdI}_2$ -Typ finden. Die polytype Phase kann damit eindeutig der 1T-Modifikation zugeordnet werden und nicht, wie in der Literatur beschrieben, der 2H-Modifikation. Eine weitere polytype Phase die im Rahmen dieser Dissertation hergestellt und anhand von Einkristallen untersucht wurde, ist die in der Literatur als 18R-Modifikation bekannte Phase, die in der Raumgruppe  $R\bar{3}m$  kristallisiert. Hier wurde ebenfalls anhand der Einkristallstrukturdaten der Polytyp ermittelt. In Anlehnung an die bekannten rhomboedrischen Polytypen von  $\text{CdCl}_2$  und  $\text{MoS}_2$  wird diese Phase aufgrund der Stapelfolge der 9R Phase zugeordnet. In der Literatur wird diese Phase von  $\text{SnSe}_2$  bisher als 18R-Modifikation bezeichnet. Anhand der im Rahmen dieser Dissertation mittels chemischem Gasphasentransport phasenrein synthetisierten Einkristalle und der darauf folgenden Einkristallstrukturanalyse konnten die polytypen Phasen 1T und 9R von  $\text{SnSe}_2$  bestimmt und korrekt zugeordnet werden.

Weiterhin wurde im Rahmen dieser Dissertation eine strukturelle Untersuchung der Interkalationsverbindungen vorgenommen. Es konnte gezeigt werden, dass die Interkalation

von Cobaltocen in die Schichten des Wirtsgitters eine Aufweitung der  $c$ -Achse von ca. 5.43 Å pro interkalierter Schicht verursacht. In Abhängigkeit der vorliegenden *stage orders*  $n$  findet man damit eine Gesamtaufweitung der  $c$ -Achse der Wirtsgitter um  $n \times 5.43$  Å. Anhand der räumlichen Ausdehnung des Gastmoleküls lässt sich ein maximaler Interkalationsgrad von  $\text{SnSe}_2$  ermitteln und damit auch die Grenzstöchiometrien, in denen die unterschiedlichen *stage orders* vorliegen können. In dem untersuchten  $1\text{T}(2H)\text{-SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.25}$  findet sich ein Übergang von Stage 2 nach Stage 1, d.h. es liegen beide Interkalationsvarianten gleichzeitig vor, da die Strukturuntersuchungen sowohl eine Aufweitung der  $c$ -Achse auf 11.56 Å als auch auf 17.72 Å zeigen. Das von N. Daumas und A. Hérlod [166] aufgestellte Modell der Inselbildung der Gäste in den Schichten des Wirtes (siehe Kapitel 3.1.4, Abbildung 3.8) ist mit der hier gemessenen Probe konform. Der Gast ist demnach in jeder Schicht vorhanden, allerdings sind die jeweiligen Schichten nicht vollständig aufgefüllt. Dadurch werden unterschiedliche *stage orders* in verschiedenen Domänen des Wirtsgitters gebildet. Anhand der nun gewonnenen Kenntnisse wurde ein  $9\text{R}(18\text{R})\text{-SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.10}$ -Kristall mittels Einkristalldiffraktometrie bei einer Temperatur von 6 K untersucht. Aufgrund des Interkalationsgrades und der für  $\text{SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_x$ -Verbindungen ermittelten Grenzstöchiometrien lässt sich nun bestimmen, dass das System in einer Stage 3 Interkalationsvariante vorliegt. Die Indizierung der Reflexe ergibt eine Aufweitung der Schichten entlang der  $c$ -Richtung von 55.26 Å des  $9\text{R}(18\text{R})$ -Wirtsgitters auf 71.6 Å der interkalierten Spezies. Die Gesamtaufweitung beträgt damit 16.34 Å, was einer Interkalation jeder dritte Schicht entspricht und damit die Annahme einer Stage 3 Variante unterstützt.

Die  $\text{SnSe}_2$ -Wirtsgitter selbst sind halbleitend und erst die mit Cobaltocen interkalierten Verbindungen zeigen Supraleitung. Auch das Donormolekül Cobaltocen zeigt bereits ein interessantes Tieftemperaturverhalten, das in der Literatur als dynamischer Jahn-Teller-Effekt diskutiert wird [183, 184]. Aus diesem Grund wurde das Donormolekül bei tiefen Temperaturen mit unterschiedlichen Beugungsmethoden untersucht. Anhand einer Tieftemperatur-Röntgenstudie bei 11 K und einer Neutronenbeugungsstudie bei 1.7 K konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  einen strukturellen Unordnungs/Ordnungs-Übergang vollzieht, der zu zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen mit einer na-

hezu ekliptischen Konformation der Cyclopentadienyl-Ringe führt. Damit und mit der zusätzlichen C-Zentrierung der Elementarzelle ist eine Vervierfachung der Elementarzelle gegenüber der bisher bekannten Struktur verbunden. Cobaltocen fungiert bei der Interkalation in  $\text{SnSe}_2$  als Donormolekül, indem es sein ungepaartes Elektron an das Wirtsgitter abgibt. Dabei wird das Molekül selbst oxidiert und liegt als diamagnetisches Cobaltocenium-Kation vor. Das  $\text{SnSe}_2$ -Schichtsystem eignet sich als ein ausgezeichnetes Benchmarksystem für die Erforschung des Phänomens quasi-zweidimensionaler Supraleitung, die parallel in dieser Arbeitsgruppe im Rahmen einer Dissertationsarbeit von R. Miller untersucht wurde [213]. Durch die Interkalation können sowohl die Staging-Varianten als auch der Elektronenübertrag auf das Wirtsgitter gezielt variiert werden. Das Wirtsgitter selbst kann darüber hinaus auch im Hinblick auf Schichtstapelvarianten (1T und 9R) variiert werden. Die auftretende Koexistenz zwischen Supraleitung und Magnetismus kann in zukünftigen Studien durch Variation von verschiedenen Donor-Molekülen untersucht werden. Anhand der hier phasenrein hergestellten und gezielt interkalierten  $\text{SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_x$ -Verbindungen konnte erstmals in der parallel von R. Miller angefertigten Dissertation dargelegt werden, dass die supraleitende Übergangstemperatur nicht nur vom Interkalationsgrad sondern auch von der Polytypie des Wirtsgitters abhängt [213, 214].



## 4 Experimenteller Teil

### 4.1 Instrumentierung

Für die Pulverdiffraktometrie standen zwei Geräte zur Verfügung. Zum einen wurde ein Guinier-Diffraktometer der Firma Huber mit einem Germanium-Monochromator verwendet. Als Strahlungsquelle dient eine Röntgenröhre mit Molybdän-Anode ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ). Die Proben werden in Transmission gemessen und zur Detektion dient eine Imaging Plate Guinier Camera G670 der Firma Huber. Das Gerät ist mit einem Flach- sowie einem Kapillar-Pulverprobenhalter ausgestattet, welche Messungen von luftempfindlichen Proben ermöglichen. Desweiteren wurde das Röntgendiffraktometer D 5000 von Siemens mit Bragg-Brentano-Geometrie verwendet. Hier dient als Strahlungsquelle eine Kupfer-Anode ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Als Detektor wird ein Szintillationszähler verwendet. Die Proben wurden als Flachpräparate in Reflexion gemessen.

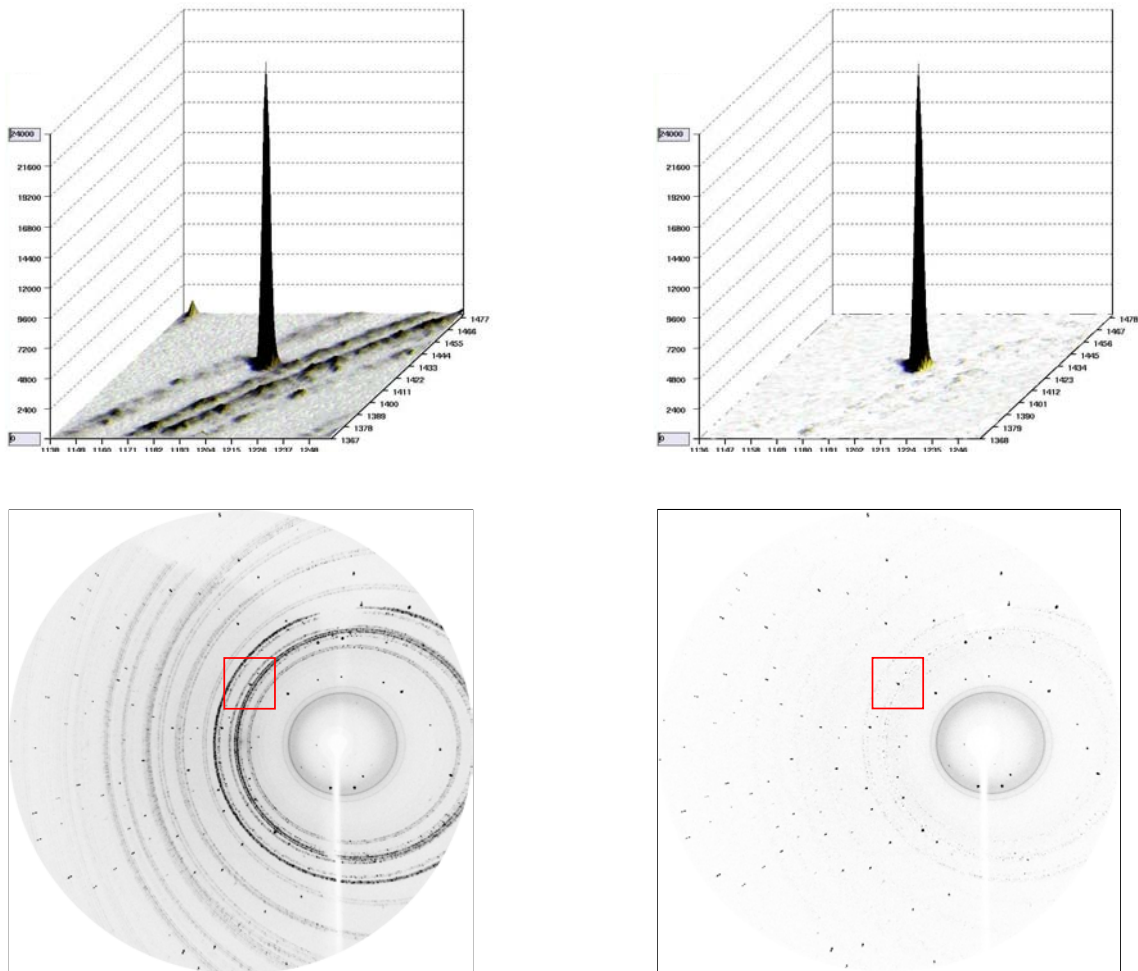
Für die Einkristall-Messungen wurde das Zweikreisdiffraktometer IPDS II (Imaging Plate Diffraction System) mit *sealed-tube* Röntgenquelle ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) der Firma Stoe verwendet. Für Hochauflösungsdaten, sowie Tieftemperaturmessungen steht ein Vierkreisdiffraktometer mit Euler-Geometrie der Firma Huber zur Verfügung. Als Röntgenquelle dient ein Drehanodensystem der Firma Nonius (FR591) mit Molybdän-Target und einer maximalen Leistung von 5 kW bei einer Fokusgröße von  $0.3 \times 3 \text{ mm}$ . Diese besitzt eine höhere Primärstrahlintensität als eine *sealed-tube* Röntgenquelle, wie sie beim IPDS II zum Einsatz kommt. Als Detektor wird ein Imaging Plate System MAR345 der Firma MAR RESEARCH verwendet. Desweiteren ist das Gerät mit einem *closed-cycle* Heliumkryostaten ARS-4K der Firma Advanced Research System Inc. ausgestattet, der Temperaturen von minimal 4 K an der Probe ermöglicht.

Für die ICP-OES-Analyse wurde das Gerät Vista MPX von VARIAN verwendet, die chemischen Aufschlussverfahren wurden mit dem Mikrowellen - Laborsystem MLS - ETHOS plus von MLS GmbH durchgeführt.

### 4.2 Untergrundabzug

Voraussetzung für hochauflösende kristallographische Untersuchungen mittels Röntgendiffraktometrie ist die Möglichkeit, das zu untersuchende Probensystem abkühlen zu können. Die thermische Bewegungen der Atome kann dadurch unterdrückt werden und es ist somit möglich, eine präzisere Bestimmung der Atompositionen zu erreichen [215–217]. Desweiteren ergibt sich durch die Verringerung der thermischen Bewegung eine deutliche Zunahme der Reflexintensitäten. Auf Grund dessen können erheblich mehr unabhängige Daten für die Strukturverfeinerung in einem wesentlich kürzeren Zeitrahmen gewonnen werden. Steht die Temperatur als frei wählbarer Parameter während des Beugungsexperiments zur Verfügung können außerdem temperaturabhängige strukturelle Phasenübergänge in einem Probensystem untersucht werden [218]. Der hier verwendete closed-cycle Heliumkryostat bietet durch die zwei zum Einsatz kommenden Beryllium-Hauben den Vorteil einer stabilen und konstanten Probenumgebung, da die Hauben zugleich als Hochvakuumkammer sowie als Wärmeschild dienen. Allerdings erzeugen die Beryllium-Hauben auf der Bildplatte Pulverbeugungsringe, die über einen Auflösungsbereich von ca.  $10^\circ < \theta < 45^\circ$  eine nicht zu vernachlässigbare Intensität zeigen. Um diese deutlich texturierten Pulverbeugungsringe zu korrigieren, wird zu jedem Beugungsbild ein individuelles Hintergrundbild gemessen, indem der Kristall aus dem Röntgenstrahl gefahren wird. Diese kontrollierte Positionierung des Kristalls wird durch einen Mikroschrittmotor der Firma Attocube Systems realisiert. Dieser Aufbau erlaubt es, den Kristall mit einer Genauigkeit von  $\pm 0.1$  mm zu bewegen. Zunächst wird ein vollständiger Datensatz gemessen, dann der Kristall aus dem Strahl gefahren und anschließend der gleiche Winkelbereich noch einmal mit identischen Meßbedingungen ohne Probe gemessen. Die parasitären Intensitäten der Pulverringe werden entfernt, indem von jedem Beugungsbild das dazugehörige Hintergrundbild pixelweise abgezogen wird. Abbildung 4.1 zeigt die Umgebung eines Reflexes vor und nach dem Untergrundabzug. Eine detaillierte Beschreibung der Hintergrundkorrektur bei Displex-Messungen sind

in der Dissertation von Dr. Georg Eickerling [83] und bei Reisinger *et al.* [92] zu finden.



**Abb. 4.1:** Vergleich des Untergrundes des (602)-Reflexes von **6** vor (links) und nach (rechts) Subtraktion des Untergrundbildes bei einem Beugungswinkel von  $\theta = 10.92^\circ$  und einer Belichtungszeit von 240 sec. pro Bild.

### 4.3 Zwillingsintegration

Das Röntgenspektrum besteht aus einem kontinuierlichen und einem diskreten Teil. Den kontinuierlichen Teil macht die Bremsstrahlung aus, die unabhängig vom Anodenmaterial ist. Die beschleunigten Elektronen werden beim Auftreffen auf die Anode unterschiedlich stark gebremst. Da das Elektron maximal seine kinetische Energie abgeben kann, gibt es für das Bremsspektrum eine maximale Frequenz  $\nu_{max}$ , beziehungsweise eine minimale Wellenlänge  $\lambda_{min}$ , für die gilt

$$E_{kin} = eU = h\nu_{max} = hc/\lambda_{min} \quad (4.1)$$

mit  $e$  = Elementarladung,  $U$  = Röhrenspannung,  $h$  = Plancksches Wirkungsquantum und  $c$  = Lichtgeschwindigkeit.

Die diskreten Linien entstehen, wenn die beschleunigten Elektronen in den Atomen der Anode Elektronen z.B. aus der K-Schale schlagen und diese Plätze durch Elektronen der höheren Schalen unter Aussenden von Strahlung diskreter Energien wieder besetzt werden. Sie sind damit charakteristisch für das Anodenmaterial. Übergänge von der L- in die K-Schale werden mit  $K_{\alpha}$ , diejenigen von der M- in die K-Schale mit  $K_{\beta}$  bezeichnet. Die unterschiedlichen Wellenlängen von  $K_{\alpha_1}$  und  $K_{\alpha_2}$  kommen durch die Energieaufspaltung in der L-Schale aufgrund der Spin-Bahn-Kopplung zustande. Da für elektrische Dipolübergänge gilt:  $\Delta l = \pm 1$ ;  $\Delta j = 0, \pm 1$ , finden die Übergänge in den  $S_{1/2}$ -Zustand der K-Schale jeweils aus den  $P_{1/2}$ - und  $P_{3/2}$ -Zuständen der L- und der M-Schalen statt. Deshalb sind diese charakteristischen Linien Dupletts.  $K_{\beta}$  wird durch Monochromatoren oder mittels entsprechender Filter, z.B. Nickelfolie für Cu- $K_{\beta}$ -Strahlung oder Zirkoniumfolie für Mo- $K_{\beta}$ -Strahlung unterdrückt. Die Anteile der Strahlung an  $K_{\alpha_2}$  werden durch die bei Einkristalldiffraktometern üblicherweise verwendeten Graphitmonochromatoren aufgrund unzureichender Kristallqualität (hohe Mosaizität) nicht herausgefiltert und tragen mit einem Intensitätsverhältnis  $I(K_{\alpha_2})/I(K_{\alpha_1}) \approx 1/2$  bei. Bei höheren Beugungswinkeln kann man beide Strahlungsanteile anhand der Aufspaltung von Reflexen im Beugungsexperiment beobachten.

Dies führt zusätzlich zum Hintergrundabzug zu einem weiteren Problem, das sich bei der Integration der Daten stellt. Die zunehmende  $K_{\alpha_1}$  -  $K_{\alpha_2}$  - Aufspaltung bei höheren Beugungswinkeln erschwert es, die passenden Integrationsbereiche für die Reflexe zu wählen. Um die  $K_{\alpha_1}$  -  $K_{\alpha_2}$  - Intensitäten aller Reflexe zu erfassen, müssen die Integrationsboxen teilweise so groß gewählt werden, dass dadurch überdurchschnittlich viel Untergrundintensität aufsummiert wird. Dies verfälscht das Untergrund-zu-Intensitätsverhältnis der Reflexe bei höheren Beugungswinkeln. Aus diesem Grund hat sich eine getrennte Integration der  $K_{\alpha_1}$  -  $K_{\alpha_2}$  - Reflexe ab einem gewissen Aufspaltungsgrad bewährt. Dieses Integrationsverfahren ähnelt im Wesentlichen einer Zwillingsintegration, wobei die Reflexe von  $K_{\alpha_1}$  und  $K_{\alpha_2}$  als entsprechende Zwillingskomponenten betrachtet werden.

Für die standardisierte Integration wird die mittlere Wellenlänge ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) verwendet, welche sich aus einer gewichteten Mittelung der im Intensitätsverhältnis von 2 : 1 auftretenden Wellenlängen  $K_{\alpha_1} = 0.70932 \text{ \AA}$  und  $K_{\alpha_2} = 0.71361 \text{ \AA}$  (Int. Tables Vol. C [219]) berechnet. Bei dem hier verwendeten Verfahren der „Zwillingsintegration“ wird ausschließlich mit der Wellenlänge  $K_{\alpha_1} = 0.70932 \text{ \AA}$  gearbeitet. Damit lässt sich die Position der  $K_{\alpha_1}$ -Reflexe bestimmen. Um nun die Position der  $K_{\alpha_2}$ -Reflexe richtig vorhersagen und integrieren zu können, müssen die Zellkonstanten der Ausgangszelle, d.h. des  $K_{\alpha_1}$ -Individuums mit Hilfe einer Transformationsmatrix in die Zellkonstanten des  $K_{\alpha_2}$ -Zwillings umgewandelt werden. Mittels der Bragg-Gleichung erhält man einen Quotienten aus den Wellenlängen  $K_{\alpha_1}$  und  $K_{\alpha_2} = 0.99398831$ .

$$2d \sin \theta_{K_{\alpha_1}} = \lambda_{K_{\alpha_1}}$$

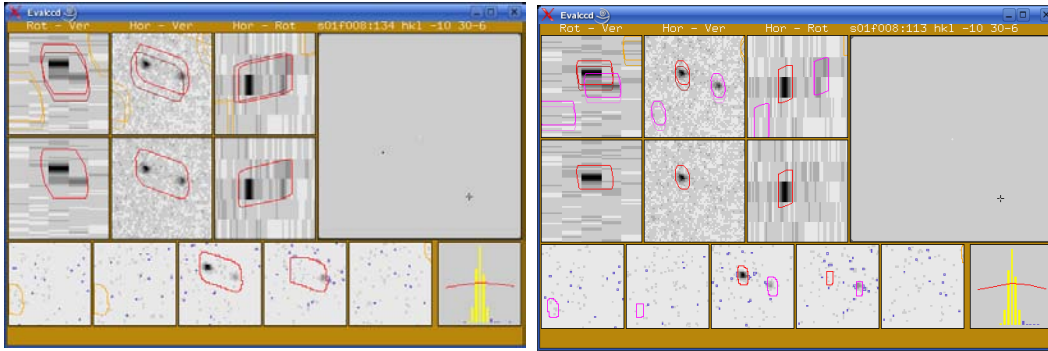
$$2d \sin \theta_{K_{\alpha_2}} = \lambda_{K_{\alpha_2}}$$

$$\implies d \frac{\lambda_{K_{\alpha_1}}}{\lambda_{K_{\alpha_2}}} = d'$$

Dieser Quotient wird auf die ursprünglich bestimmte Orientierungsmatrix des  $K_{\alpha_1}$ -Zwillings transformiert und man erhält damit die Orientierungsmatrix des  $K_{\alpha_2}$ -Zwillings. Die resultierenden Bragg-Intensitäten der beiden Wellenlängen können somit getrennt voneinander

integriert werden. Ein Vergleich der Integrationsbereiche zwischen der standardisierten und der „Zwillings“-Integration ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Die Integration eines Reflexes erfolgt jeweils in einer Box, deren Parameter mit dem Programmteil MAKEXTALEVC der EVAL-14 Software [220] optimiert werden konnten. In den Fenstern der beiden ersten Reihen ist die Position des Integrationsvolumens in alle Raumrichtungen dargestellt. Die gesamte Intensität innerhalb dieser Begrenzungen wird zur Intensität des entsprechenden Reflexes aufsummiert. Dabei wird berücksichtigt, dass sich ein Reflex auch über mehrere Frames (Mosaizität) erstrecken kann. Die erste Reihe zeigt den Reflex mit dem Zwillings-individuum, in Reihe zwei ist nur noch die finale Integrationsbox des Hauptindividuums  $K_{\alpha_1}$  dargestellt (siehe Abbildung 4.2 rechts). In der dritten Bildzeile ist die Verteilung des Reflexes über die einzelnen Bilder der Messung aufgetragen. Rechts ist jeweils die Position des Reflexes auf der Bildplatte zu sehen. Im Fall der konventionellen Integration umfasst die Integrationsbox sowohl den  $K_{\alpha_1}$ - als auch den  $K_{\alpha_2}$ -Reflex. Die dunkelrote Box gibt das von der Software als Startposition vorhergesagte Reflexprofil wieder. Gegebenenfalls wird dieses noch individuell an den Reflex angepasst, so dass die finale Position des Integrationsbereichs schließlich durch eine rote Box angezeigt wird. Bei der Zwillingsintegration werden die Beiträge der Wellenlängen  $K_{\alpha_1}$  und  $K_{\alpha_2}$  in zwei getrennten Boxen integriert. Das tatsächliche Integrationsvolumen des  $K_{\alpha_1}$ -Reflexes wird durch eine rote Box, das des  $K_{\alpha_2}$ -Reflexes durch eine rosa Box gekennzeichnet. Die Problematik ist besonders bei schwachen Reflexen deutlich zu erkennen. Durch die unverhältnismäßig großen Integrationsboxen sinkt des Intensitäts-zu-Standardabweichungs-Verhältnis und eine nicht vernachlässigbare Anzahl an Reflexen wird damit anhand der jeweiligen  $I/\sigma(I)$ -Kriterien als „nicht beobachtet“ eingestuft.

Im Anschluss an die Integration wurden für jeden behandelten Scansatz zwei getrennte *hkl*-Files der beiden  $K_{\alpha_1}$  -  $K_{\alpha_2}$ -Reflexe erzeugt. Ist die  $K_{\alpha_1}$  -  $K_{\alpha_2}$  - Aufspaltung gering (bei Datensätzen mit kleinerem  $\theta$ -Offset), können sich die Integrationsboxen sehr nahe kommen oder bereits überlappen. Alle überlappenden Reflexe werden getrennt von den Reflexen ohne Überlappung in ein separates File geschrieben. Hierbei wird das für Zwillinge übliche HKLF5-Format angewendet [221]. Pro Scansatz werden die beiden erhaltenen *hkl*-Files noch mit Hilfe des Programms *proz.ka12.perl* [222] zu einer gemeinsamen Datei zusammenge-



**Abb. 4.2:** Vergleich der Integrationsboxen des  $(-10\ 30\ -6)$ -Reflexes von **6** bei konventioneller Integration und bei Zwillingsintegration mit MAKEXTALEVC aus dem EVAL-14 Programmpaket [220].

fügt. Für die getrennt integrierten  $K_{\alpha_1}$  -  $K_{\alpha_2}$  - Reflexe wird die Gesamtintensität  $I_{gesamt}$  durch Addition der beiden Einzelintensitäten  $I(K_{\alpha_1})$  und  $I(K_{\alpha_2})$  berechnet,

$$I_{gesamt} = s(I_{K_{\alpha_1}} + I_{K_{\alpha_2}})$$

$$\sigma(I_{gesamt}) = s\sqrt{\sigma(I_{K_{\alpha_1}})^2 + \sigma(I_{K_{\alpha_2}})^2}$$

wobei  $s$  ein Skalierungsfaktor und  $\sigma$  die Standardabweichung wiedergeben. Dabei werden nur Reflexe verwendet, von denen sowohl die  $K_{\alpha_1}$ - als auch die  $K_{\alpha_2}$ -Intensität gemessen wurde. Einzeln gemessene  $K_{\alpha_1}$ - oder  $K_{\alpha_2}$ -Reflexe werden verworfen. Der  $hkl$ -File der überlappend integrierten Intensitäten enthält aufgrund der gemeinsamen Integration bereits die Summe von  $K_{\alpha_1}$ - und  $K_{\alpha_2}$ -Reflexen. Diese Daten werden umformatiert und anschließend unter Verwendung des identischen Skalierungsfaktors  $s$  mit der Reflexliste der nicht überlappenden  $K_{\alpha_1}$ - und  $K_{\alpha_2}$ -Reflexe zusammengeführt. Der verwendete Skalierungsfaktor wird dabei von der Programmroutine automatisch berechnet und so gewählt, dass entsprechend dem Dateiformat die Intensitäten auf den maximalen Wert ( $I_{max} = 99999$ ) skaliert werden.

## 4.4 $M(\eta^2\text{-Olefin})$ -Komplexe

### 4.4.1 DFT-Rechnungen

Alle theoretischen Studien wurden mit dem B3LYP-Dichtefunktional und einem *triple- $\zeta$*  Basissatz (6-311G(d)) inklusive Polarisationsfunktionen unter Verwendung des Programmpakets GAUSSIAN03 durchgeführt [84–88]. Die topologische Analyse der theoretischen Elektronendichten  $\rho(\vec{r})$  erfolgten mittels des Programmpaketes AIMPAC [223] und dem von Dr. D. Shorokhov entwickelten NBO2WFN-Programm [120]. Die Isokonturliniendarstellungen von  $L(\vec{r})$  wurden mit Hilfe des XD-Programmpaketes erstellt [224, 225]. Die Isodichtekonturoberflächendarstellungen wurden mit MOLEKEL [226, 227] erzeugt.

### 4.4.2 Röntgenbeugungsstudie von $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{dbpe}]^+ \mathbf{3}$

**Datensammlung.** Es wurde ein gelber Kristall der Größe 0.15 x 0.15 x 0.25 mm ausgewählt und in einer Argonbox mit Hilfe eines perfluorierten Polyethers in einer dünnwandigen Glaskapillare (Wandstärke 0.01 mm, Außendurchmesser 0.7 mm) fixiert. Die Glaskapillare wurde anschließend abgeschmolzen und auf einem Vierkreisdiffraktometer (Huber) montiert. Die Probe wurde mit einer open-flow Stickstoffkühlung (Oxford Cryostrem) bei einem mittleren Temperaturgradienten von -1K/min innerhalb von ca. 2 1/2 Stunden auf 100(1)K abgekühlt. Alle Voruntersuchungen sowie die finale Datensammlung erfolgten mit  $\text{MoK}_\alpha$  Strahlung ( $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$ ) einer mit 50 kV und 60 mA betriebenen Drehanode (Bruker Nonius FR591) mit Graphitmonochromator. Intensitäten wurden unter Verwendung des IP-Systems MAR345 der Firma MAR RESEARCH mit einem Detektor-zu-Probe-Abstand von 170 bis 185 mm und  $1^\circ$ - $\varphi$  Scans aufgenommen. Für die Daten bei niedrigen Beugungswinkeln wurden zwei  $\varphi$ -Scansets bei einem Winkel  $\theta$  von 0.0 und  $-10.0^\circ$  mit einer Belichtungszeit zwischen 300 und 600 Sekunden pro Frame aufgenommen. Für die Hochwinkeldaten wurden ein  $\varphi$ -Scanset bei  $\theta = -30.0^\circ$  mit einer Belichtungszeit von 1800 Sekunden pro Frame aufgenommen [228].

**Datenreduktion.** Die kristallographischen Parameter sind Tabelle 4.1 zu entnehmen. Eine erste Orientierungsmatrix wurde anhand der ersten zehn Frames des ersten Scansets ermittelt und während der Datenintegration der einzelnen Datensätze verfeinert. Die Bestim-



mung der finalen Zellkonstanten erfolgte anhand von 14987 Reflexpositionen. Die Zellverfeinerung und die Datenreduktion wurden mit dem EVAL-14 Programmpaket durchgeführt [220]. Anschließend wurde mittels des Programms SORTAV [229] eine Absorptionskorrektur durchgeführt ( $T_{\min} = 0.728(8)$ ,  $T_{\max} = 0.863(6)$ ) und äquivalente Reflexe gemittelt. Es wurden 34182 Reflexe mit einem internen Mittelungswert von  $R_{\text{int}}(F^2) = 0.0492$  zu 6891 unabhängigen Reflexen gemittelt.

**IAM-Modell.** Die Raumgruppe konnte anhand der Beugungsbedingungen bestimmt werden. Die Strukturlösung wurde mit direkten Methoden unter Verwendung des Programms SIR92 [230] durchgeführt und die gefundenen Atomlagen mittels Least-Square-Verfahren basierend auf  $F^2$  verfeinert, wobei fehlende Atomlagen durch Differenz-Fouriersynthesen mit SHELXL [221] bestimmt wurden. Dabei wurden für alle Atome die Atompositionen und die anisotropen Auslenkungsparameter (außer Wasserstoff) frei verfeinert. Nach einer Aufspaltung der Lagekoordinaten der Kohlenstoffatome C1 und C2 wurde ein Fehlordnungsmo-  
 dell verfeinert. Es lässt sich ein Besetzungsfaktor von A ( $\text{sof}_A = 0.7264$ ) und B ( $\text{sof}_B = 0.2736$ ) ermitteln. Die Verfeinerung der Daten konvergierte mit  $R_1 = 0.0651$ ,  $wR_2 = 0.1312$  und  $\text{Goof} = 1.138$  für 6891 Reflexe und 369 Parameter [221] ( $R_1 = 0.0587$ ,  $wR_2 = 0.1268$  für  $F_o > 4\sigma F_o$ ). Die Werte der minimalen und maximalen Restelektronendichten betrugen  $-0.960/1.176 \text{ e}/\text{\AA}^3$  ( $3.14^\circ < \theta < 30.50^\circ$ ;  $h: -15 \rightarrow 15$ ,  $k: -20 \rightarrow 18$ ,  $l: -20 \rightarrow 16$ ).

Kristallparameter	
Empirische Formel:	$\text{C}_{20}\text{H}_{45}\text{BF}_4\text{NiP}_2$
Formelgewicht [a.m.u.]:	493.02
Kristallform und -farbe:	Quader, gelb
Kristalldimensionen [mm]:	0.15 x 0.15 x 0.25
Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	$P2_1/n$ (Int. Tab. Nr. 14)
$a$ [Å]:	11.0887(6)
$b$ [Å]:	14.3174(10)
$c$ [Å]:	16.0891(8)
$\beta$ [°]:	105.917(4)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]:	2456.4(2)
$Z$ :	4
$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]:	1.333
$F(000)$ :	1056
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]:	0.954
Meßparameter	
Gerät:	Vierkreis-Diffraktometer (Huber)
$\lambda$ [Å]:	0.71073
Temperatur [K]:	100(1)
Scanzeit [sec]:	300; 600; 1800
Scanbreite; Scanmodus:	1°; $\varphi$ -Scans
Gemessene Reflexe:	34182
Unabhängige Reflexe:	6891

**Tab. 4.1:** Kristallographische Daten und Messparameter von **3**.

#### 4.4.3 Röntgenbeugungsstudie von $[\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_{10})\text{dbpe}]$ 4

**Datensammlung.** Es wurde ein gelber Kristall der Größe 0.30 x 0.30 x 0.09 mm ausgewählt und in einer Argonbox mit Hilfe eines perfluorierten Polyethers in einer dünnwandigen Glaskapillare (Wandstärke 0.01 mm, Außendurchmesser 0.7 mm) fixiert. Die Glaskapillare wurde anschließend abgeschmolzen und auf einem Vierkreisdiffraktometer (Huber) montiert. Die Probe wurde mit einer open-flow Stickstoffkühlung (Oxford Cryostrem) bei einem mittleren Temperaturgradienten von -1K/min innerhalb von ca. 2 1/2 Stunden auf 100(1)K abgekühlt. Alle Voruntersuchungen sowie die finale Datensammlung erfolgten mit  $\text{MoK}_\alpha$  Strahlung ( $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$ ) einer mit 50 kV und 60 mA betriebenen Drehanode (Bruker Nonius FR591) mit Graphitmonochromator. Intensitäten wurden unter Verwendung des IP-Systems MAR345 der Firma MAR RESEARCH mit einem Detektor-zu-Probe-Abstand von 160 bis 200 mm und  $1^\circ$ - $\varphi$  Scans aufgenommen. Für die Daten bei niedrigen Beugungswinkeln wurden fünf  $\varphi$ -Scansets bei einem Winkel  $\theta$  von 0.0, 10.0, -15.0 und  $25.0^\circ$  mit einer Belichtungszeit zwischen 60 und 1200 Sekunden pro Frame aufgenommen. Für die Hochwinkeldaten wurden zwei  $\varphi$ -Scansets bei  $\theta = -35.0^\circ$  mit einer Belichtungszeit von 1800 Sekunden pro Frame aufgenommen [228].

**Datenreduktion.** Die kristallographischen Parameter sind Tabelle 4.2 zu entnehmen. Eine erste Orientierungsmatrix wurde anhand der ersten zehn Frames des ersten Scansets ermittelt und während der Datenintegration der einzelnen Datensätze verfeinert. Die Bestimmung der finalen Zellkonstanten erfolgte anhand von 20779 Reflexpositionen. Die Zellverfeinerung und die Datenreduktion wurden mit dem EVAL-14 Programmpaket durchgeführt [220]. Die Hochwinkeldaten wurden dem speziellen Integrationsverfahren der Zillingsintegration unterworfen. Anschließend wurde mittels des Programms SORTAV [229] eine Absorptionskorrektur durchgeführt ( $T_{\min} = 0.781(2)$ ,  $T_{\max} = 0.935(4)$ ) und äquivalente Reflexe gemittelt. Es wurden 170303 Reflexe mit einem internen Mittelungswert von  $R_{\text{int}}(F^2) = 0.0370$  zu 28449 unabhängigen Reflexen gemittelt. Der erhaltene Datensatz war innerhalb des Auflösungsbereiches ( $\sin \theta / \lambda < 0.96 \text{ \AA}^{-1}$ ) vollständig.

**IAM-Modell.** Die Raumgruppe konnte anhand der Beugungsbedingungen bestimmt wer-

den. Die Strukturlösung wurde mit direkten Methoden unter Verwendung des Programms SIR92 [230] durchgeführt und die gefundenen Atomlagen mittels Least-Square-Verfahren basierend auf  $F^2$  verfeinert, wobei fehlende Atomlagen durch Differenz-Fouriersynthesen mit SHELXL [221] bestimmt wurden. Dabei wurden für alle Atome die Atompositionen und die anisotropen Auslenkungsparameter (außer Wasserstoff) frei verfeinert. Die Verfeinerung der hochauflösenden Daten (ohne Multipolverfeinerung) konvergierte mit  $R_1 = 0.0564$ ,  $wR_2 = 0.1032$  und  $GooF = 1.192$  für 28449 Reflexe und 250 Parameter [221] ( $R_1 = 0.0448$ ,  $wR_2 = 0.0971$  für  $F_o > 4\sigma F_o$ ). Die Werte der minimalen und maximalen Restelektroendichten betrugen  $3.611/-1.306 \text{ e}/\text{\AA}^3$  ( $2.208^\circ < \theta < 53.99^\circ$ ).

Kristallparameter	
Empirische Formel:	C <sub>25</sub> H <sub>50</sub> NiP <sub>2</sub>
Formelgewicht [a.m.u.]:	471.30
Kristallform und -farbe:	Plättchen, gelb
Kristalldimensionen [mm]:	0.30 x 0.30 x 0.09
Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>n</i> (Int. Tab. Nr. 14)
<i>a</i> [Å]:	10.4120(4)
<i>b</i> [Å]:	17.7196(6)
<i>c</i> [Å]:	14.4334(5)
$\beta$ [°]:	102.663(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]:	2598.14(16)
<i>Z</i> :	4
$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]:	1.205
<i>F</i> (000):	1032
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]:	0.879
Meßparameter	
Gerät:	Vierkreis-Diffraktometer (Huber)
$\lambda$ [Å]:	0.71073
Temperatur [K]:	100(1)
Scanzeit [sec]:	60; 420; 600; 1200; 1800
Scanbreite; Scanmodus:	1°; $\varphi$ -Scans
Gemessene Reflexe:	170303
Unabhängige Reflexe:	28449

**Tab. 4.2:** Kristallographische Daten und Messparameter von **4**.

### 4.4.4 Röntgenbeugungsstudie von $[\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_{10})\text{dbpx}]$ 5

**Datensammlung.** Es wurde ein gelber Kristall der Größe  $0.45 \times 0.30 \times 0.08$  mm ausgewählt und in einer Argonbox mit Hilfe eines perfluorierten Polyethers in einer dünnwandigen Glaskapillare (Wandstärke 0.01 mm, Außendurchmesser 0.7 mm) fixiert. Die Glaskapillare wurde anschließend abgeschmolzen und auf einem Vierkreisdiffraktometer (Huber) montiert. Die Probe wurde mit einer open-flow Stickstoffkühlung (Oxford Cryostrem) bei einem mittleren Temperaturgradienten von  $-1\text{K/min}$  innerhalb von ca.  $2\frac{1}{2}$  Stunden auf  $100(1)\text{K}$  abgekühlt. Alle Voruntersuchungen sowie die finale Datensammlung erfolgten mit  $\text{MoK}_\alpha$  Strahlung ( $\lambda=0.71073\text{ \AA}$ ) einer mit 50 kV und 60 mA betriebenen Drehanode (Bruker Nonius FR591) mit Graphitmonochromator. Intensitäten wurden unter Verwendung des IP-Systems MAR345 der Firma MAR RESEARCH mit einem Detektor-zu-Probe-Abstand von 160 bis 200 mm und  $1^\circ$ - $\varphi$  Scans aufgenommen. Für die Daten bei niedrigen Beugungswinkeln wurden vier  $\varphi$ -Scansets bei einem Winkel  $\theta$  von  $0.0$ ,  $-15.0$  und  $-20.0^\circ$  mit einer Belichtungszeit zwischen 30 und 720 Sekunden pro Frame aufgenommen. Für die Hochwinkeldaten wurden zwei  $\varphi$ -Scansets bei  $\theta = -30.0$  und  $-40^\circ$  mit einer Belichtungszeit von 1200 bzw. 1800 Sekunden pro Frame aufgenommen [228].

**Datenreduktion.** Die kristallographischen Parameter sind Tabelle 4.3 zu entnehmen. Eine erste Orientierungsmatrix wurde anhand der ersten zehn Frames des ersten Scansets ermittelt und während der Datenintegration der einzelnen Datensätze verfeinert. Die Bestimmung der finalen Zellkonstanten erfolgte anhand von 24911 Reflexpositionen. Die Zellverfeinerung und die Datenreduktion wurden mit dem EVAL-14 Programmpaket durchgeführt [220]. Die Hochwinkeldaten wurden dem speziellen Integrationsverfahren der Zillingsintegration unterworfen. Anschließend wurde mittels des Programms SORTAV [229] eine Absorptionskorrektur durchgeführt ( $T_{\min} = 0.781(2)$ ,  $T_{\max} = 0.948(2)$ ) und äquivalente Reflexe gemittelt. Es wurden 169085 Reflexe mit einem internen Mittelungswert von  $R_{\text{int}}(F^2) = 0.0321$  zu 29903 unabhängigen Reflexen gemittelt. Der erhaltene Datensatz war innerhalb des Auflösungsbereiches ( $\sin \theta / \lambda < 0.88^{-1}$ ) vollständig.

**IAM-Modell.** Die Raumgruppe konnte anhand der Beugungsbedingungen bestimmt wer-

den. Die Strukturlösung wurde mit direkten Methoden unter Verwendung des Programms SIR92 [230] durchgeführt und die gefundenen Atomlagen mittels Least-Square-Verfahren basierend auf  $F^2$  verfeinert, wobei fehlende Atomlagen durch Differenz-Fouriersynthesen mit SHELXL [221] bestimmt wurden. Dabei wurden für alle Atome die Atompositionen und die anisotropen Auslenkungsparameter (außer Wasserstoff) frei verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte mit  $R_1 = 0.0489$ ,  $wR_2 = 0.0950$  und  $Goof = 1.085$  für 29903 Reflexe und 307 Parameter [221] ( $R_1 = 0.0363$ ,  $wR_2 = 0.0844$  für  $F_o > 4\sigma F_o$ ). Die Werte der minimalen und maximalen Restelektronendichten betrugen 1.799/-1.541 e/Å<sup>3</sup> ( $3.02^\circ < \theta < 57.69^\circ$ ).

Kristallparameter	
Empirische Formel:	$\text{C}_{31}\text{H}_{54}\text{NiP}_2$
Formelgewicht [a.m.u.]:	547.39
Kristallform und -farbe:	Plättchen, gelb
Kristalldimensionen [mm]:	0.45 x 0.30 x 0.08
Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	$P2_1/c$ (Int. Tab. Nr. 14)
$a$ [Å]:	11.3649(3)
$b$ [Å]:	16.7884(4)
$c$ [Å]:	15.5259(4)
$\beta$ [°]:	96.715(2)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]:	2942.00(13)
$Z$ :	4
$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]:	1.236
$F(000)$ :	1192
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]:	0.786
Meßparameter	
Gerät:	Vierkreis-Diffraktometer (Huber)
$\lambda$ [Å]:	0.71073
Temperatur [K]:	100(1)
Scanzeit [sec]:	30; 60; 420; 720; 1200; 1800
Scanbreite; Scanmodus:	1°; $\varphi$ -Scans
Gemessene Reflexe:	169085
Unabhängige Reflexe:	29903

**Tab. 4.3:** Kristallographische Daten und Messparameter von **5**.



## 4.5 $M(\eta^2\text{-Acetylen})$ -Komplexe

### 4.5.1 Röntgenbeugungsstudie und Multipolverfeinerung von $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)] [\text{Al}\{\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)_2\}_4] \mathbf{6}$

**Datensammlung.** Es wurde ein farbloser Kristall der Größe 0.30 x 0.27 x 0.38 mm ausgewählt und in einer Argonbox mit ApiezonN-Fett auf die Spitze einer Metallnadel aufgebracht. Die Metallnadel wurde anschließend auf einem Vierkreisdiffraktometer (Huber) montiert. Mit einem Closed Cycle Heliumkryostat (Advanced Research Systems) wurde die Probe mit maximaler Kühlleistung auf 10(1) K abgekühlt. Alle Voruntersuchungen sowie die finale Datensammlung erfolgten mit  $\text{MoK}_\alpha$  Strahlung ( $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$ ) einer mit 50 kV und 60 mA betriebenen Drehanode (Bruker Nonius FR591) mit Graphitmonochromator. Intensitäten wurden unter Verwendung eines IP-System MAR345 der Firma MAR RESEARCH mit einem Detektor-zu-Probe-Abstand von 200 mm und  $1^\circ\text{-}\varphi$  Scans aufgenommen. Für die Daten bei niedrigen Beugungswinkeln wurden fünf  $\varphi$ -Scansets (insgesamt 900 Bilder) bei einem Winkel  $\theta$  von 0.0,  $\pm 10.0$  und  $\pm 20.0^\circ$  mit einer Belichtungszeit von 60, 240 und 600 Sekunden pro Frame aufgenommen. Für die Hochwinkeldaten wurden zwei  $\varphi$ -Scansets (insgesamt 360 Bilder) bei  $\theta=35.0$  und  $42.5^\circ$  mit einer Belichtungszeit von 720 bzw. 1800 Sekunden pro Frame aufgenommen [228].

**Datenreduktion.** Die kristallographischen Parameter sind Tabelle 4.4 zu entnehmen. Eine erste Orientierungsmatrix wurde anhand der ersten zehn Frames des ersten Scansets ermittelt und während der Datenintegration der einzelnen Datensätze verfeinert. Die Bestimmung der finalen Zellkonstanten erfolgte anhand von 11674 Reflexpositionen. Die Zellverfeinerung und die Datenreduktion wurden mit dem EVAL-14 Programmpaket durchgeführt [220]. Die Hochwinkeldaten ( $\theta=35.0$  und  $42.5^\circ$ ) wurden dem speziellen Integrationsverfahren der Zillingsintegration unterworfen. Anschließend wurde mittels des Programms SORTAV [229] eine Absorptionskorrektur durchgeführt ( $T_{\min}=0.762(2)$ ,  $T_{\max}=0.831(3)$ ) und äquivalente Reflexe gemittelt. Nachdem 10810 Reflexe als statistisch signifikant falsch und 133 als symmetrieverboten ausgeschlossen wurden, wurden 91481 Reflexe mit einem internen Mittelungswert von  $R_{\text{int}}(F^2) = 0.0223$  zu 26787 unabhängigen Reflexen gemittelt. Der erhaltene Datensatz war innerhalb des Auflösungsbereiches  $2.18^\circ < \theta < 55.68^\circ$  ( $\sin \theta / \lambda <$

1.192<sup>-1</sup>) vollständig.

Kristallparameter	
Empirische Formel:	C <sub>18</sub> H <sub>18</sub> AgAlF <sub>24</sub> O <sub>4</sub>
Formelgewicht [a.m.u.]:	885.14
Kristallform und -farbe:	quaderförmig, farblos
Kristalldimensionen [mm]:	0.30 x 0.27 x 0.38
Kristallsystem:	orthorhombisch
Raumgruppe:	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> (Int. Tab. Nr. 19)
<i>a</i> [Å]:	11.5894(6)
<i>b</i> [Å]:	14.9610(5)
<i>c</i> [Å]:	15.7429(7)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]:	2729.65(20)
<i>Z</i> :	4
$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]:	2.154
<i>F</i> (000):	1720
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]:	0.963
Meßparameter	
Gerät:	Vierkreis-Diffraktometer (Huber)
$\lambda$ [Å]:	0.71073
Temperatur [K]:	10(1)
Scanzeit [sec]:	60; 240; 600; 720; 1800
Scanbreite; Scanmodus:	1°; $\varphi$ -Scans
Gemessene Reflexe:	91481
Unabhängige Reflexe:	26787

**Tab. 4.4:** Kristallographische Daten und Messparameter von 6.

**IAM- und Multipolverfeinerung der experimentellen Ladungsdichte.** Zuerst wurde eine Verfeinerung nach dem IAM-Ansatz durchgeführt, in der die Ladungsdichte um die einzelnen Atome als kugelsymmetrisch betrachtet wird. Dabei wurden alle nicht-Wasserstoffatome

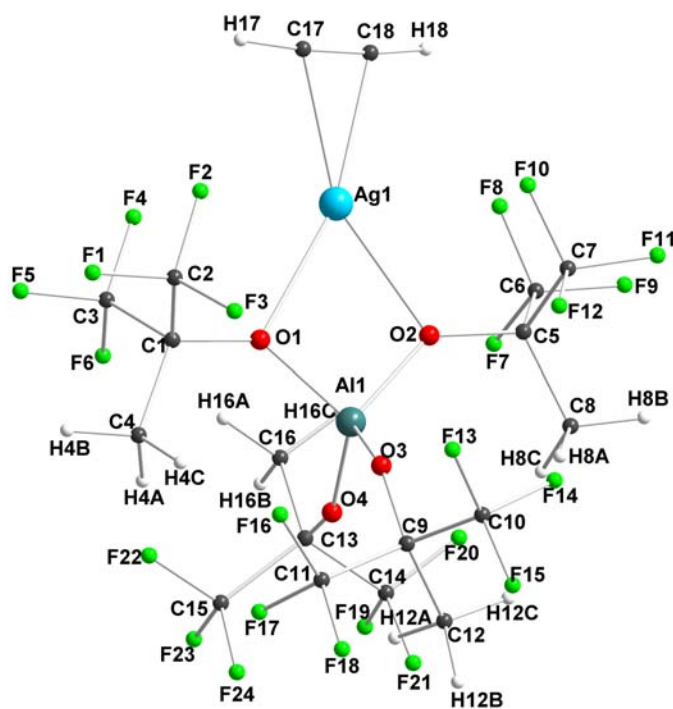
mit anisotropen, alle Wasserstoffatome mit isotropen Temperaturfaktoren versehen. Die isotropen Temperaturfaktoren für die Wasserstoffatome wurden vom zugehörigen Kohlenstoffatom abgeleitet ( $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{sp}})$ ,  $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.3 \times U_{\text{eq}}(\text{C}_{\text{sp}3})$ ). Die Verfeinerung konvergierte mit  $R_1 = 0.0294$ ,  $wR_2 = 0.0609$  und  $\text{Goof} = 1.168$  für 26787 Reflexe und 444 Parametern [221]. Im Anschluss wurde eine Multipolverfeinerung mit dem Programm-Paket Jana2000 [102] durchgeführt, mit dem die Abweichung der atomaren Elektronendichte von der Kugelsymmetrie adäquat beschrieben und damit die Voraussetzung für eine Analyse der Topologie nach Bader [7] geschaffen werden kann.

In der Verfeinerung des besten Modells wurden für das Silberatom und das Aluminiumatom Multipolsätze bis zum Hexadecapol-Niveau ( $l_{\text{max}} = 4$ ) und für alle anderen Nichtwasserstoff-Atome Multipolsätze bis zum Octupol-Niveau ( $l_{\text{max}} = 3$ ) verwendet. Für alle Wasserstoffatome wurde neben einem Monopol ein zusätzlicher, bindingsgerichteter Dipol ( $l_{\text{max}} = 1$ ) eingeführt. Die Rumpf- und kugelsymmetrische Valenzdichte wurde beschrieben unter Verwendung von Wellenfunktionen, die an relativistische Dirac-Fock Lösungen [39, 40] angepasst sind, welche auf Basisfunktionen des Slater-Typs beruhen. Die Radialfunktionen der Valenzdeformationsdichten waren einfache Slater-Funktionen. Single- $\zeta$  Funktionen sind den Tabellen von Clementi und Raimondi [37] entnommen, im Fall von Silber denen von Clementi und Roetti [38]. Die folgenden  $n_l$  Werte wurden für die Slater-Funktionen für das Aluminium-Atom verwendet:  $n_1 = 3$ ,  $n_2 = 4$ ,  $n_3 = 5$ ,  $n_4 = 6$  [231], alle anderen  $n_l$  Werte sind den zugehörigen single- $\zeta$  Funktionen entnommen, die in den Datenbanken von XD [224] bzw. Jana2000 [102] hinterlegt sind. In dem finalen Modell wurde von einer Valenzelektronenkonfiguration von  $5s^1 4d^{10}$  am Silberatom ausgegangen.

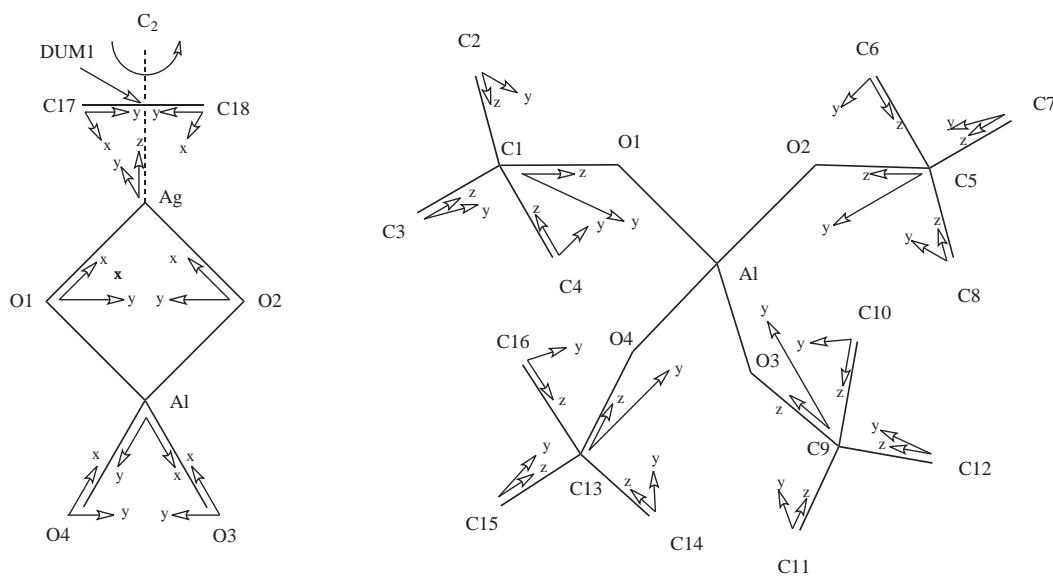
Alle Wasserstoffpositionen wurden durch Differenzfourier-Methoden ermittelt und im IAM Modell frei verfeinert. Während der Multipolverfeinerung wurden die Wasserstoffpositionen jedoch mit vorgegebenen C-H Bindungsabständen festgehalten [ $r(\text{C}_{\text{sp}}\text{-H}) = 1.07 \text{ \AA}$ ,  $r(\text{C}_{\text{sp}3}\text{-H}) = 1.09 \text{ \AA}$ ]. Die isotropen Temperaturfaktoren für die Wasserstoffatome wurden, wie bereits im IAM Modell angewendet, von dem zugehörigen Kohlenstoffatom abgeleitet. Die Atompositionen und thermischen Parameter aller anderen Atome wurden frei verfeinert.

Der Ag-C-H Winkel der Silberacetylen-Einheit wurde frei verfeinert, der HCCH Torsionswinkel der Acetyleneinheit allerdings auf  $0.0^\circ$  fixiert.

Um die Zahl der unabhängig zu verfeinernden Multipolparameter zu reduzieren, wurde ein Modell eingeführt, in dem Atome chemisch voneinander abhängig gemacht werden. Für das Silberatom wurde eine lokale zweizählige Achse angenommen, so dass die Atome C17/C18, O1/O2, O3/O4 und C1/C5 jeweils äquivalent sind (siehe auch Abbildung 4.4). Des weiteren werden alle Kohlenstoffatome und alle Wasserstoffatome der Methylgruppen (C4, C8, C12, C16 und H4a bis H16c) als chemisch äquivalent betrachtet. Gleiches gilt für die Fluoratome und die Kohlenstoffatome der CF<sub>3</sub>-Gruppen (C2, C3, C6, C7, C10, C11, C14, C15 und F1 bis F24) und die beiden Wasserstoffatome der Acetyleneinheit H17 und H18. Zusätzlich wurde eine lokale C<sub>3</sub> Pseudosymmetrie für die CH<sub>3</sub>- und CF<sub>3</sub>-Gruppen und die Fluoratome (bis auf F1 und F9, welche intermolekulare F...H-Brückenbindungen mit der Acetyleneinheit bilden) eingeführt. In Abbildung 4.4 sind schematisch die lokalen Koordinatensysteme der einzelnen Atome dargestellt die für die Verfeinerung aufgestellt wurden. Die Nummerierung der Atome kann man Abbildung 4.3 entnehmen.



**Abb. 4.3:** Nummerierungsschema von **6** dargestellt am Kugel-Stabmodell.



**Abb. 4.4:** Lokale Koordinatensysteme für **6** vor der Orthonormalisierung.

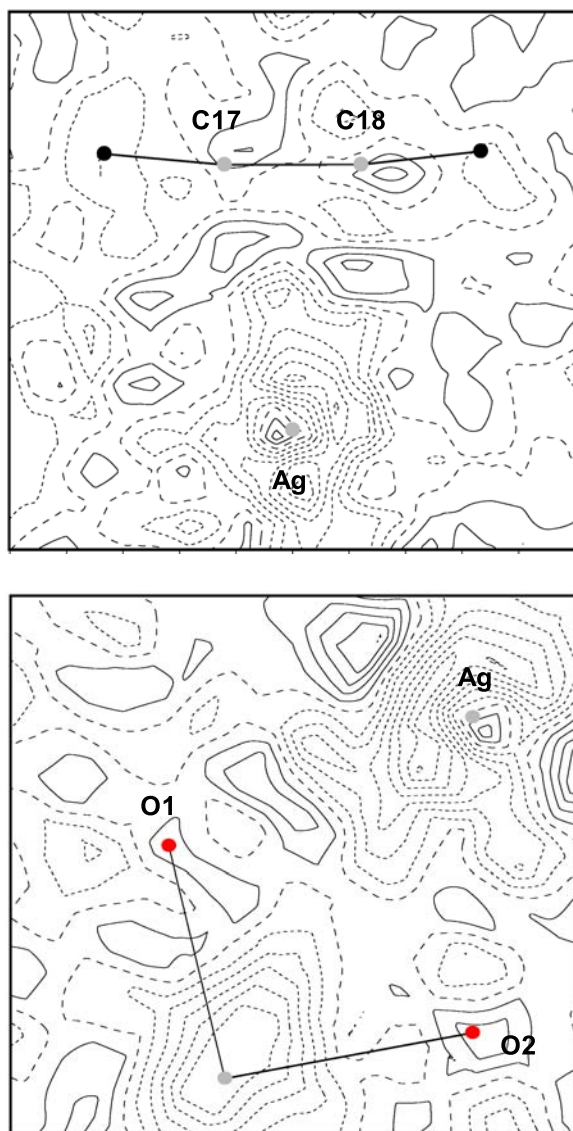
Die lokalen Koordinatensysteme werden durch die beiden Basisvektoren  $\vec{v}_1$  und  $\vec{v}_2$  definiert. Der dritte Basisvektor  $\vec{v}_3$  wird als orthogonal zu der von  $\vec{v}_1$  und  $\vec{v}_2$  aufgespannten Ebene angenommen. Daraus wird ein orthonormalisiertes Triplet ( $e_{ax1}$ ,  $e_{ax2}$ ,  $e_{ax3}$ ) konstruiert, wobei gilt:

$$e_{ax1} = \frac{\vec{v}_1}{|\vec{v}_1|}; e_{ax2} = \frac{\vec{v}_3 \times \vec{v}_1}{|\vec{v}_3 \times \vec{v}_1|}; e_{ax3} = \frac{\vec{v}_3}{|\vec{v}_3|};$$

Definitionen von  $\vec{v}_1$  und  $\vec{v}_2$ :

Ag [z Achse: Ag  $\rightarrow$  DUM1; y Achse: Ag  $\rightarrow$  C17], Al [x Achse: Al  $\rightarrow$  O3; y Achse: Al  $\rightarrow$  O4], O1 [x Achse: O1  $\rightarrow$  Ag; y Achse: O1  $\rightarrow$  O2], O3 [x Achse: O3  $\rightarrow$  Al; y Achse: O3  $\rightarrow$  O4], C1 [z Achse: C1  $\rightarrow$  O1; y Achse: C1  $\rightarrow$  Al], C2 [z Achse: C2  $\rightarrow$  C1; y Achse: C2  $\rightarrow$  O1], C4 [z Achse: C4  $\rightarrow$  C1; y Achse: C4  $\rightarrow$  O1], C17 [x Achse: C17  $\rightarrow$  Ag; y Achse: C17  $\rightarrow$  C18], F1 [z Achse: F1  $\rightarrow$  C2; y Achse: F1  $\rightarrow$  C1], H4a [z Achse: H4a  $\rightarrow$  C4; y Achse: H4a  $\rightarrow$  C1]. Alle Koordinatensysteme sind rechtshändig aufgestellt.

Für alle chemisch nicht-äquivalenten Atome wurde ein radialer Skalierungsfaktor  $\kappa$  für die sphärische Valenzdichte verfeinert, die Wasserstoffatome erhielten einen festen Wert von 1.2, die Wasserstoffe der Acetylen-Einheit erhielten einen Wert von 1.1. Außerdem wurde für die asphärische Valenzdichte ein weiterer Skalierungsfaktor  $\kappa'$  eingeführt. Die Gesamtladung des Moleküls wurde während der gesamten Verfeinerung auf Null gehalten. Die finalen Gütewerte betrugen  $R_1 = 0.0231$ ,  $wR = 0.0210$  und  $Goof$  für 21762 Reflexe ( $F_o > 3\sigma(F_o)$ ) und 731 Parametern ( $N_{\text{ref}}/N_{\text{var}} = 29.8$ ). Die finalen Kappa- und Multipolbesetzungsparameter, sowie sämtliche Atomkoordinaten, Temperaturfaktoren, Bindungsabstände und -winkel können den Tabellen 4.5 bis 4.11 entnommen werden. Im finalen Verfeinerungszyklus wurden keine signifikanten Restelektronendichten gefunden. Der maximale und minimale Wert betrugen 0.32/-0.37 e/Å<sup>3</sup> für  $\sin\theta/\lambda < 0.8 \text{ Å}^{-1}$ . In Abbildung 4.5 sind die Differenzfourierkarten der Ag-C17-C18 Ebene als auch der Ag-O1-O2 Ebene zu sehen.



**Abb. 4.5:** Restelextronendichten nach der Multipolverfeinerung von **6** in der Ag-C17-C18 Ebene (links) und in der Ag-O1-O2 Ebene (rechts);  $\sin\theta/\lambda < 0.8 \text{ \AA}^{-1}$ ; positive Konturwerte sind durch durchgezogene, der Nullpunkt durch gestrichelte und negative Konturwerte durch gepunktete Linien dargestellt; die Schrittweite der Konturwerte beträgt  $0.05 \text{ e/\AA}^3$ .

**Tab. 4.5:** Fraktionelle Koordinaten und isotrope Temperaturfaktoren von 6

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$
Ag(1)	0.67181(1)	0.48309(1)	0.24682(1)	0.005
Al(1)	0.39631(2)	0.50519(2)	0.25057(2)	0.005
F(1)	0.57730(7)	0.61835(7)	-0.01906(4)	0.009
F(2)	0.68061(7)	0.59136(4)	0.09189(3)	0.009
F(3)	0.52342(5)	0.66679(5)	0.10341(4)	0.009
F(4)	0.66283(6)	0.41388(4)	0.07044(3)	0.008
F(5)	0.56913(5)	0.44043(4)	-0.04524(4)	0.008
F(6)	0.49339(5)	0.35751(6)	0.05173(3)	0.009
F(7)	0.50508(6)	0.34278(6)	0.42755(3)	0.010
F(8)	0.67297(7)	0.40392(4)	0.42161(3)	0.009
F(9)	0.57217(7)	0.41231(7)	0.53655(4)	0.009
F(10)	0.68501(6)	0.58202(4)	0.40591(3)	0.009
F(11)	0.59457(5)	0.59051(4)	0.52557(4)	0.009
F(12)	0.52712(5)	0.65706(6)	0.41490(3)	0.010
F(13)	0.33760(5)	0.79073(5)	0.27776(3)	0.009
F(14)	0.30374(5)	0.71619(4)	0.39213(4)	0.010
F(15)	0.16660(6)	0.78913(5)	0.33211(3)	0.009
F(16)	0.26339(6)	0.72157(5)	0.12881(3)	0.010
F(17)	0.15051(5)	0.60738(6)	0.13437(3)	0.010
F(18)	0.09246(6)	0.73531(5)	0.18135(3)	0.011
F(19)	0.16101(5)	0.22555(6)	0.32664(3)	0.009
F(20)	0.26443(5)	0.32081(4)	0.39519(4)	0.009
F(21)	0.10400(6)	0.36240(5)	0.33867(3)	0.009
F(22)	0.24405(5)	0.33853(4)	0.09560(4)	0.010
F(23)	0.14641(5)	0.23736(6)	0.16076(3)	0.011

*Fortsetzung auf der nächsten Seite*



Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$
F(24)	0.09342(7)	0.37559(6)	0.16749(3)	0.011
O(1)	0.50053(5)	0.49764(5)	0.16787(3)	0.006
O(2)	0.50433(5)	0.49321(6)	0.33004(3)	0.006
O(3)	0.33288(5)	0.60887(5)	0.25347(5)	0.007
O(4)	0.28918(5)	0.42538(5)	0.24977(5)	0.007
C(1)	0.50025(6)	0.51236(6)	0.08063(3)	0.005
C(2)	0.57174(6)	0.59808(6)	0.06359(4)	0.006
C(3)	0.55787(6)	0.43020(5)	0.03890(4)	0.006
C(4)	0.38058(5)	0.52577(4)	0.04314(3)	0.008
C(5)	0.50734(6)	0.50005(5)	0.41803(4)	0.005
C(6)	0.56542(6)	0.41393(6)	0.45160(4)	0.006
C(7)	0.57979(6)	0.58312(6)	0.44173(4)	0.006
C(8)	0.38833(5)	0.50952(4)	0.45842(3)	0.008
C(9)	0.23088(6)	0.65384(6)	0.26507(4)	0.006
C(10)	0.25930(6)	0.73880(5)	0.31712(4)	0.007
C(11)	0.18387(6)	0.68103(5)	0.17654(4)	0.007
C(12)	0.13727(5)	0.60115(4)	0.31175(4)	0.009
C(13)	0.26417(5)	0.33573(5)	0.24522(4)	0.006
C(14)	0.19663(6)	0.31048(6)	0.32692(4)	0.007
C(15)	0.18507(6)	0.32130(6)	0.16687(4)	0.007
C(16)	0.37032(5)	0.27599(4)	0.23771(3)	0.009
C(17)	0.86551(7)	0.49693(7)	0.21559(5)	0.014
C(18)	0.86232(7)	0.46684(7)	0.28682(5)	0.011
H(4a)	0.32765	0.46818	0.05990	0.011
H(4b)	0.38729	0.53027	-0.02584	0.011
H(4c)	0.34092	0.58640	0.06792	0.011
H(8a)	0.34600	0.56895	0.43336	0.011
H(8b)	0.39778	0.51597	0.52704	0.011

*Fortsetzung auf der nächsten Seite*

Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$U_{eq}$
H(8c)	0.33607	0.45079	0.44406	0.011
H(12a)	0.12170	0.53785	0.27953	0.012
H(12b)	0.05758	0.63981	0.31382	0.012
H(12c)	0.16690	0.58795	0.37631	0.012
H(16a)	0.41921	0.29243	0.18067	0.012
H(16b)	0.34346	0.20625	0.23504	0.012
H(16c)	0.42460	0.28639	0.29335	0.012
H(017)	0.8763(15)	0.5186(8)	0.1513(2)	0.016
H(018)	0.8691(18)	0.4347(8)	0.3473(4)	0.014

**Tab. 4.6:** Anisotrope Temperaturfaktoren von **6**

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
Ag(1)	0.0038(1)	0.0073(1)	0.0047(1)	0.0003(1)	-0.0001(1)	-0.0001(1)
Al(1)	0.0039(1)	0.0055(1)	0.0044(1)	0.0001(1)	0.0001(1)	-0.0001(1)
F(1)	0.0109(3)	0.0102(3)	0.0053(2)	-0.0017(2)	0.0003(2)	0.0019(2)
F(2)	0.0053(2)	0.0111(3)	0.0117(2)	-0.0020(2)	-0.0025(2)	0.0022(2)
F(3)	0.0118(2)	0.0057(2)	0.0108(2)	0.0007(2)	0.0019(2)	-0.0018(2)
F(4)	0.0063(2)	0.0104(3)	0.0085(2)	0.0033(2)	-0.0011(2)	-0.0005(2)
F(5)	0.0101(2)	0.0107(3)	0.0043(2)	0.0014(2)	0.0011(2)	-0.0006(2)
F(6)	0.0104(2)	0.0065(2)	0.0115(2)	-0.0022(2)	0.0027(2)	-0.0009(2)
F(7)	0.0109(2)	0.0063(3)	0.0127(2)	-0.0012(2)	-0.0037(2)	-0.0003(2)
F(8)	0.0065(2)	0.0108(3)	0.0101(2)	0.0029(2)	0.0018(2)	0.0014(2)
F(9)	0.0107(3)	0.0106(3)	0.0047(2)	0.0011(2)	-0.0006(2)	0.0014(2)
F(10)	0.0056(2)	0.0109(3)	0.0098(2)	-0.0018(2)	0.0014(2)	-0.0015(2)
F(11)	0.0109(2)	0.0114(3)	0.0053(2)	-0.0030(2)	-0.0006(2)	-0.0020(2)
F(12)	0.0094(2)	0.0060(3)	0.0134(2)	0.0005(2)	-0.0011(2)	0.0017(2)
F(13)	0.0088(2)	0.0078(2)	0.0119(2)	-0.0024(2)	0.0013(2)	-0.0006(2)

*Fortsetzung auf der nächsten Seite*

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
F(14)	0.0119(2)	0.0093(2)	0.0077(2)	0.0017(2)	-0.0032(2)	-0.0011(2)
F(15)	0.0080(2)	0.0087(2)	0.0108(2)	0.0036(2)	0.0002(2)	-0.0019(2)
F(16)	0.0107(2)	0.0114(3)	0.0080(2)	-0.0001(2)	0.0009(2)	0.0024(2)
F(17)	0.0099(2)	0.0104(3)	0.0096(2)	-0.0001(2)	-0.0024(2)	-0.0035(2)
F(18)	0.0091(2)	0.0136(3)	0.0105(2)	0.0061(2)	-0.0023(2)	-0.0012(2)
F(19)	0.0100(2)	0.0069(3)	0.0097(2)	-0.0028(2)	0.0006(2)	0.0008(2)
F(20)	0.0090(2)	0.0126(3)	0.0060(2)	-0.0024(2)	-0.0013(2)	-0.0001(2)
F(21)	0.0068(2)	0.0107(2)	0.0106(2)	0.0020(2)	0.0027(2)	-0.0001(2)
F(22)	0.0101(2)	0.0128(3)	0.0058(2)	-0.0019(2)	0.0004(2)	0.0008(2)
F(23)	0.0129(2)	0.0089(3)	0.0100(2)	-0.0046(2)	-0.0025(2)	-0.0004(2)
F(24)	0.0072(2)	0.0142(3)	0.0116(2)	0.0030(2)	-0.0024(2)	-0.0001(2)
O(1)	0.0056(2)	0.0090(3)	0.0038(2)	0.0006(2)	0.0006(2)	0.0004(2)
O(2)	0.0052(2)	0.0096(3)	0.0040(2)	0.0006(2)	-0.0006(2)	-0.0002(2)
O(3)	0.0049(2)	0.0063(2)	0.0092(2)	0.0016(2)	0.0005(2)	0.0001(2)
O(4)	0.0066(2)	0.0051(3)	0.0088(2)	-0.0015(2)	0.0005(2)	0.0001(2)
C(1)	0.0047(2)	0.0067(3)	0.0047(2)	0.0006(2)	0.0001(2)	-0.0001(2)
C(2)	0.0060(2)	0.0064(3)	0.0058(2)	-0.0005(2)	-0.0003(2)	0.0005(2)
C(3)	0.0060(2)	0.0061(3)	0.0055(2)	0.0003(2)	0.0004(2)	-0.0003(2)
C(4)	0.0059(2)	0.0110(3)	0.0075(2)	0.0008(2)	-0.0010(2)	0.0005(2)
C(5)	0.0046(2)	0.0068(3)	0.0048(2)	0.0001(2)	-0.0001(2)	-0.0003(2)
C(6)	0.0063(2)	0.0064(3)	0.0056(2)	0.0007(2)	-0.0007(2)	0.0003(2)
C(7)	0.0055(2)	0.0070(3)	0.0059(2)	-0.0005(2)	0.0001(2)	-0.0004(2)
C(8)	0.0059(2)	0.0094(3)	0.0075(2)	-0.0005(2)	0.0010(2)	-0.0004(2)
C(9)	0.0048(2)	0.0066(3)	0.0066(2)	0.0003(2)	0.0003(2)	-0.0002(2)
C(10)	0.0067(2)	0.0070(3)	0.0072(2)	0.0009(2)	-0.0007(2)	-0.0006(2)
C(11)	0.0068(2)	0.0085(3)	0.0068(2)	0.0015(2)	-0.0010(2)	-0.0006(2)
C(12)	0.0073(2)	0.0094(3)	0.0111(2)	-0.0006(2)	0.0016(2)	0.0012(2)
C(13)	0.0053(2)	0.0067(3)	0.0058(2)	-0.0003(2)	-0.0002(2)	-0.0001(2)

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{12}$	$U_{13}$	$U_{23}$
C(14)	0.0060(2)	0.0076(3)	0.0062(2)	-0.0009(2)	0.0005(2)	-0.0001(2)
C(15)	0.0066(2)	0.0082(3)	0.0065(2)	-0.0012(2)	-0.0010(2)	-0.0001(2)
C(16)	0.0074(2)	0.0094(3)	0.0092(2)	0.0016(2)	0.0004(2)	-0.0001(2)
C(17)	0.0086(2)	0.0223(5)	0.0100(2)	0.0004(3)	0.0014(2)	0.0034(2)
C(18)	0.0086(2)	0.0170(5)	0.0089(2)	0.0003(2)	-0.0009(2)	0.0013(2)

**Tab. 4.7:** Kappa-, Mono- und Dipolparameter von **6**

Atom	$\kappa$	$\kappa'$	$P_v$	$P_{11+}$	$P_{11-}$	$P_{10}$
Al(1)	1.005 <sup>e</sup>	1.065 <sup>e</sup>	2.494(169)	-0.124(21)	-0.005(27)	-0.016(18)
F(1)	0.965 <sup>e</sup>	0.903 <sup>e</sup>	7.083(33)	-0.054(24)	0.049(22)	-0.004(19)
F(2)	<i>a</i>	<i>a</i>	7.259(8)	*	*	0.011(22)
F(3)	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	*	*	0.060(21)
F(4)	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	*	*	0.019(22)
F(5)	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	*	*	0.012(18)
F(6)	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	*	*	0.045(21)
F(7)	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	*	*	0.067(22)
F(8)	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	*	*	0.053(23)
F(9)	<i>a</i>	<i>a</i>	7.140(33)	-0.003(23)	-0.027(23)	0.057(17)
F(10)	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	*	*	0.073(21)
F(11)	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	*	*	0.014(18)
F(12)	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	*	*	0.042(22)
F(13)	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	*	*	0.027(20)
F(14)	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	*	*	-0.046(19)
F(15)	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	*	*	-0.033(21)
F(16)	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	*	*	0.048(21)
F(17)	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	*	*	0.068(21)
F(18)	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	*	*	0.054(21)

*Fortsetzung auf der nächsten Seite*

Atom	$\kappa$	$\kappa'$	$P_v$	$P_{11+}$	$P_{11-}$	$P_{10}$
F(19)	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	*	*	0.000(22)
F(20)	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	*	*	0.096(19)
F(21)	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	*	*	0.028(21)
F(22)	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	*	*	-0.068(19)
F(23)	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	*	*	0.050(22)
F(24)	<i>a</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	*	*	0.048(23)
O(1) <sup>c</sup>	0.984(5)	0.900 <sup>e</sup>	6.206(61)	0.023(14)	0.057(14)	-0.111(21)
O(3) <sup>c</sup>	0.959(5)	1.170 <sup>e</sup>	6.594(59)	0.062(14)	-0.008(13)	-0.002(16)
C(1) <sup>d</sup>	1.010 <sup>e</sup>	0.960 <sup>e</sup>	3.885(55)	0.184(17)	0.067(18)	-0.101(16)
C(2) <sup>d</sup>	1.010 <sup>e</sup>	0.980 <sup>e</sup>	3.354(21)	*	*	0.183(9)
C(4) <sup>d</sup>	0.980 <sup>e</sup>	0.950 <sup>e</sup>	4.221(27)	*	*	-0.073(13)
C(9)	1.010 <sup>e</sup>	0.960 <sup>e</sup>	3.791(49)	-0.172(20)	-0.005(23)	-0.128(23)
C(13)	1.010 <sup>e</sup>	0.960 <sup>e</sup>	3.791(49)	0.204(21)	-0.048(21)	-0.089(24)
C(17) <sup>d</sup>	0.980(14)	0.980 <sup>e</sup>	3.946(96)	0.011(19)	0.165(16)	0.033(29)
H(4a)	1.100 <sup>e</sup>	1.200 <sup>e</sup>	0.919 <sup>e</sup>	*	*	0.088 <sup>e</sup>
H(017)	1.100 <sup>e</sup>	1.100 <sup>e</sup>	0.911 <sup>e</sup>	*	*	0.226(20)
Ag(1)	0.953 <sup>e</sup>	1.150 <sup>e</sup>	10.177(61)	*	*	0.061(14)

**Tab. 4.8:** Quadrupolbesetzungen von **6**

Atom	$P_{20}$	$P_{21+}$	$P_{21-}$	$P_{22+}$	$P_{22-}$
Al(1)	-0.041(33)	-0.230(37)	0.115(32)	-0.012(29)	0.063(30)
F(1)	-0.039(23)	0.022(24)	-0.043(23)	0.007(28)	0.001(27)
F(2)	0.020(27)	*	*	*	*
F(3)	0.034(27)	*	*	*	*
F(4)	-0.039(26)	*	*	*	*
F(5)	-0.016(23)	*	*	*	*
F(6)	-0.018(28)	*	*	*	*

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Atom	$P_{20}$	$P_{21+}$	$P_{21-}$	$P_{22+}$	$P_{22-}$
F(7)	-0.038(27)	*	*	*	*
F(8)	-0.035(26)	*	*	*	*
F(9)	-0.062(23)	-0.014(24)	-0.024(24)	0.022(28)	-0.012(27)
F(10)	-0.111(27)	*	*	*	*
F(11)	-0.073(24)	*	*	*	*
F(12)	0.001(28)	*	*	*	*
F(13)	-0.051(26)	*	*	*	*
F(14)	-0.079(24)	*	*	*	*
F(15)	-0.059(26)	*	*	*	*
F(16)	-0.100(27)	*	*	*	*
F(17)	-0.065(27)	*	*	*	*
F(18)	-0.077(27)	*	*	*	*
F(19)	-0.061(27)	*	*	*	*
F(20)	-0.069(25)	*	*	*	*
F(21)	0.007(28)	*	*	*	*
F(22)	-0.076(25)	*	*	*	*
F(23)	-0.026(28)	*	*	*	*
F(24)	-0.068(29)	*	*	*	*
O(1) <sup>c</sup>	0.014(16)	-0.007(22)	-0.016(23)	-0.002(15)	-0.036(14)
O(3) <sup>c</sup>	0.010(15)	-0.044(21)	-0.017(21)	-0.001(16)	0.014(15)
C(1) <sup>d</sup>	-0.041(18)	0.028(20)	-0.015(17)	-0.046(17)	-0.006(23)
C(2) <sup>d</sup>	0.136(10)	*	*	*	*
C(4) <sup>d</sup>	-0.056(15)	*	*	*	*
C(9)	-0.063(26)	-0.064(26)	-0.082(25)	-0.031(26)	0.138(25)
C(13)	-0.068(26)	-0.039(27)	-0.035(24)	-0.009(23)	0.040(31)
C(17) <sup>d</sup>	-0.107(21)	0.000(26)	0.044(32)	-0.182(19)	0.116(19)
Ag(1)	-0.026(16)	*	*	-0.070(18)	0.105(18)

**Tab. 4.9:** Octupolbesetzungen von 6

At.	$P_{30}$	$P_{31+}$	$P_{31-}$	$P_{32+}$	$P_{32-}$	$P_{33+}$	$P_{33-}$
Al(1)	0.064(34)	-0.065(31)	-0.184(38)	-0.011(52)	-0.033(44)	0.186(39)	0.098(30)
F(1)	0.072(22)	0.014(21)	-0.021(21)	0.001(23)	0.027(22)	-0.011(24)	0.019(24)
F(2)	0.058(24)	*	*	*	*	-0.013(23)	-0.011(22)
F(3)	0.041(24)	*	*	*	*	0.011(23)	0.004(22)
F(4)	0.070(23)	*	*	*	*	-0.031(22)	-0.018(22)
F(5)	0.077(21)	*	*	*	*	0.038(23)	0.029(24)
F(6)	0.081(24)	*	*	*	*	-0.050(22)	0.003(22)
F(7)	0.059(25)	*	*	*	*	-0.026(22)	-0.007(22)
F(8)	0.038(23)	*	*	*	*	0.010(22)	-0.019(22)
F(9)	0.039(21)	0.007(21)	-0.023(21)	0.016(22)	0.026(22)	0.008(23)	0.054(24)
F(10)	0.049(24)	*	*	*	*	0.004(22)	0.016(22)
F(11)	0.077(22)	*	*	*	*	0.008(24)	0.020(25)
F(12)	0.061(25)	*	*	*	*	0.005(22)	-0.005(22)
F(13)	0.034(23)	*	*	*	*	-0.016(21)	0.019(21)
F(14)	0.099(22)	*	*	*	*	0.021(23)	0.015(24)
F(15)	0.044(23)	*	*	*	*	-0.038(22)	0.041(21)
F(16)	0.061(24)	*	*	*	*	0.001(23)	-0.003(22)
F(17)	0.093(23)	*	*	*	*	0.022(21)	0.026(21)
F(18)	0.016(24)	*	*	*	*	-0.026(23)	-0.021(22)
F(19)	0.065(25)	*	*	*	*	-0.019(20)	-0.003(22)
F(20)	0.050(22)	*	*	*	*	-0.006(23)	-0.056(24)
F(21)	0.042(24)	*	*	*	*	0.008(22)	0.017(23)
F(22)	0.072(23)	*	*	*	*	-0.048(24)	0.019(23)
F(23)	0.063(25)	*	*	*	*	-0.002(22)	0.010(21)
F(24)	0.060(25)	*	*	*	*	-0.003(23)	0.028(24)

*Fortsetzung auf der nächsten Seite*

At.	$P_{30}$	$P_{31+}$	$P_{31-}$	$P_{32+}$	$P_{32-}$	$P_{33+}$	$P_{33-}$
O(1) <sup>c</sup>	-0.052(25)	-0.029(16)	0.019(15)	-0.002(23)	0.023(24)	0.077(13)	-0.014(13)
O(3) <sup>c</sup>	0.018(16)	0.021(11)	0.018(11)	0.009(18)	-0.014(17)	0.029(12)	0.003(12)
C(1) <sup>d</sup>	0.329(23)	-0.016(27)	0.014(21)	0.002(19)	-0.013(29)	0.093(27)	-0.150(20)
C(2) <sup>d</sup>	0.214(12)	*	*	*	*	0.045(12)	0.128(11)
C(4) <sup>d</sup>	0.235(17)	*	*	*	*	-0.001(18)	0.178(16)
C(9)	0.266(33)	-0.007(31)	0.071(31)	0.028(31)	-0.015(32)	-0.123(30)	-0.149(30)
C(13)	0.245(31)	0.028(35)	0.078(30)	0.032(29)	-0.016(40)	0.039(32)	-0.215(27)
C(17) <sup>d</sup>	0.031(34)	0.038(26)	-0.016(24)	-0.023(33)	0.003(32)	0.060(21)	-0.010(22)
Ag(1)	0.023(15)	*	*	0.014(31)	0.021(31)	*	*

**Tab. 4.10:** Hexadecapolbesetzungen von 6.

Atom	P40	P41+	P41-	P42+	P42-
Al(1)	0.038(48)	0.136(56)	0.041(48)	0.002(39)	0.063(42)
Ag(1)	0.146(16)	*	*	-0.048(20)	0.041(20)

Atom	P43+	P43-	P44+	P44-
Al(1)	-0.029(54)	0.053(64)	-0.010(39)	0.039(42)
Ag(1)	*	*	0.012(20)	-0.017(16)

<sup>a</sup> Die  $\kappa$  und  $\kappa'$  Werte aller Fluor-Atome sind mit denen von F(1) gleichgesetzt.

<sup>b</sup> Die  $P_v$  Werte aller Fluor-Atome sind mit denen von F(2) gleichgesetzt, außer F(1) und F(9).

<sup>c</sup> Die Multipolbesetzungsparamter von O(1) sind denen von O(2) gleichgesetzt, die von O(3) denen von O(4) (chemische Äquivalenz).

<sup>d</sup> Die Multipolbesetzungsparamter von C(3), C(6), C(7), C(10), C(11), C(14), C(15)/ C(8), C(12), C(16)/ C(5)/ C(18) werden den korrespondierenden Parametern von C(2), C(4), C(1) bzw. C(17) gleichgesetzt.

<sup>e</sup> Festgesetzte Werte.



**Tab. 4.11:** Topologische Parameter von **6** and den kritischen Punkten.

Einheit	Methode	Abstand[Å]	$\rho(\vec{r})$ [e/Å <sup>3</sup> ]	$-L(\vec{r})$ [e/Å <sup>5</sup> ]	Elliptizität
Ag(1)-C(17)	Experiment <sup>a</sup>	2.3074(8)	0.47	5.51	1.17
TCP <sup>e</sup>	Theorie <sup>b</sup>	2.3421	0.41	5.63	3.90
	Theorie <sup>c</sup>	* <sup>f</sup>	0.455	5.467	4.40
	Theorie <sup>d</sup>	* <sup>f</sup>	0.448	5.601	2.56
Ag(1)-C(18)	Experiment <sup>a</sup>	2.3088(8)	* <sup>e</sup>	* <sup>e</sup>	* <sup>e</sup>
TCP <sup>e</sup>	Theorie <sup>b</sup>	2.3431	* <sup>e</sup>	* <sup>e</sup>	* <sup>e</sup>
	Theorie <sup>c</sup>	* <sup>f</sup>	* <sup>e</sup>	* <sup>e</sup>	* <sup>e</sup>
	Theorie <sup>d</sup>	* <sup>f</sup>	* <sup>e</sup>	* <sup>e</sup>	* <sup>e</sup>
C(17)-C(18)	Experiment <sup>a</sup>	1.2089(12)	2.80	-29.58	0.05
(3,-1)	Theorie <sup>b</sup>	1.2142	2.709	-28.575	0.08
	Theorie <sup>c</sup>	* <sup>f</sup>	2.826	-30.877	0.08
(3,-3)	Theorie <sup>d</sup>	* <sup>f</sup>	2.689	-28.819	0.08
Ag(1)-O(1)	Experiment <sup>a</sup>	2.3521(6)	0.35	5.23	0.04
	Theorie <sup>b</sup>	2.3711	0.304	5.220	0.08
	Theorie <sup>c</sup>	* <sup>f</sup>	0.329	4.818	0.04
	Theorie <sup>d</sup>	* <sup>f</sup>	0.322	5.037	0.07
Ag(1)-O(2)	Experiment <sup>a</sup>	2.3467(6)	0.35	5.29	0.04
	Theorie <sup>b</sup>	2.3412	0.323	5.643	0.08
	Theorie <sup>c</sup>	* <sup>f</sup>	0.333	4.927	0.02
	Theorie <sup>d</sup>	* <sup>f</sup>	0.325	5.100	0.06
O(1)-Al(1)	Experiment <sup>a</sup>	1.7795(6)	0.70	8.54	0.09
	Theorie <sup>b</sup>	1.8122	0.501	13.407	0.06
	Theorie <sup>c</sup>	* <sup>f</sup>	0.600	13.576	0.08
	Theorie <sup>d</sup>	* <sup>f</sup>	0.552	14.225	0.05
O(2)-Al(1)	Experiment <sup>a</sup>	1.7789(6)	0.65	10.01	0.19

Fortsetzung auf der nächsten Seite

Einheit	Methode	Abstand[Å]	$\rho(\vec{r})$ [e/Å <sup>3</sup> ]	$-L(\vec{r})$ [e/Å <sup>5</sup> ]	Elliptizität
O(1)-C(1)	Theorie <sup>b</sup>	1.8197	0.492	13.073	0.06
	Theorie <sup>c</sup>	* <sup>f</sup>	0.600	13.365	0.09
	Theorie <sup>d</sup>	* <sup>f</sup>	0.553	14.322	0.05
	Experiment <sup>a</sup>	1.3910(7)	1.87	-13.22	0.03
	Theorie <sup>b</sup>	1.3982	1.808	-12.606	0.01
	Theorie <sup>c</sup>	* <sup>f</sup>	1.864	-14.269	0.02
	Theorie <sup>d</sup>	* <sup>f</sup>	1.811	-10.909	0.01
C(1)-C(2)	Experiment <sup>a</sup>	1.5502(12)	1.72	-9.90	0.08
	Theorie <sup>b</sup>	1.5577	1.683	-14.295	0.05
	Theorie <sup>c</sup>	* <sup>f</sup>	1.678	-13.357	0.04
	Theorie <sup>d</sup>	* <sup>f</sup>	1.727	-16.260	0.05
C(1)-C(4)	Experiment <sup>a</sup>	1.5206(9)	1.62	-10.02	0.11
	Theorie <sup>b</sup>	1.5317	1.632	-13.008	0.03
	Theorie <sup>c</sup>	* <sup>f</sup>	1.652	-12.736	0.05
	Theorie <sup>d</sup>	* <sup>f</sup>	1.669	-14.898	0.03
Ag(1)-O(1)-O(2) (3,+1)	Experiment <sup>a</sup>		0.17	2.07	
	Theorie <sup>b</sup>		0.136	1.981	
	Theorie <sup>c</sup>		0.147	2.246	
	Theorie <sup>d</sup>		0.135	2.427	

<sup>a</sup> Werte erhalten aus der Multipolverfeinerung der experimentell zugänglichen Elektronendichteverteilung.

<sup>b</sup> DFT Rechnung unter Verwendung der B3LYP/6-311G\*\*/CRENBL Näherung [84, 85, 87, 88, 103, 232–234].

<sup>c</sup> DFT Rechnung unter Verwendung der BP86/ZORA/TZ2P Näherung [109–113, 235, 236].

<sup>d</sup> DFT Rechnung unter Verwendung der B3LYP/DZVP Näherung [84, 85, 237, 238].

<sup>e</sup> Als TCP wird der (3,-1)-kritische Punkt des T-förmigen Bindungspfades zwischen Ag(1) und der Acetyleneinheit bezeichnet. Aus diesem Grund finden gleiche topologische Parameter für Ag-C17 und Ag-C18.

<sup>f</sup> Die Theoretischen Rechnungen basieren auf der experimentellen Geometrie.

### 4.5.2 DFT-Rechnungen

DFT-Rechnungen unter Verwendung des B3LYP Dichtefunktional mit dem 6-311G(d,p)-Basisatz für H, C, O, F, Al und dem CRENBL-Basisatz für Ag wurden mit dem Gaussian03-Programmpaket durchgeführt. Die Geometrie von  $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)_2\}_4]$  wurde ohne Symmetriebeschränkung optimiert. Weiterhin wurden single-point Rechnungen auf Basis der experimentellen Geometrie von **6** unter Verwendung der B3LYP/DZVP-Näherung und dem Gaussian03-Programmpaket und unter Verwendung der BP86/ZORA/TZ2P-Näherung in Kooperation mit Dipl. Phys. V. Herz mit dem Programmpaket ADF vorgenommen. Die topologische Analyse der theoretischen Elektronendichten  $\rho(\vec{r})$  erfolgten mittels des Programmpaketes AIMPACK [223]. Die Isokonturliniendarstellungen von  $L(\vec{r})$  wurden mit Hilfe des XD-Programmpaketes erstellt [224, 225].

$[\text{M}(\text{C}_2\text{H}_2)]$	$\rho(\vec{r})$ [ $\text{e}/\text{\AA}^3$ ]	$L(\vec{r})$ [ $\text{e}/\text{\AA}^5$ ]	$[\text{M}(\text{C}_2\text{H}_2)]^+$	$\rho(\vec{r})$ [ $\text{e}/\text{\AA}^3$ ]	$L(\vec{r})$ [ $\text{e}/\text{\AA}^5$ ]
<b>M = Ni (9)</b>			<b>M = Cu (11)</b>		
Ni-C	0.97	7	TCP	0.70	8
C-C	2.48	-26	C-C	2.71	-30
C-H	1.89	-25	C-H	1.92	-27
RCP	0.94	12			
<b>M = Pd (10)</b>			<b>M = Ag (12)</b>		
Ni-C	0.80	7	TCP	0.48	5
C-C	2.58	-28	C-C	2.77	-31
C-H	1.91	-26	C-H	1.94	-28
RCP	0.77	10			

**Tab. 4.12:** Topologische Parameter an den BCPs und RCPs von  $[\text{M}(\text{C}_2\text{H}_2)]$  ( $\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$ ) und  $[\text{M}(\text{C}_2\text{H}_2)]^+$  ( $\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}$ ), wie sie aus Rechnungen mit BP86/ZORA/QZV4P-Näherung erhalten wurden.

Für die Modellsysteme  $[\text{M}(\text{C}_2\text{H}_2)]$  ( $\text{M} = \text{Ni}$  **9**,  $\text{Pd}$  **10**),  $[\text{M}(\text{C}_2\text{H}_2)]^+$  ( $\text{M} = \text{Cu}$  **11**,  $\text{Ag}$  **12**) und die Referenzsysteme  $[\text{K}(\text{C}_2\text{H}_2)]^+$  **13** und  $[\text{Rb}(\text{C}_2\text{H}_2)]^+$  **14** wurden DFT-Rechnungen unter Verwendung der BP86/ZORA/QZV4P-Näherung [109–113] mit dem Programmpaket ADF

[114–117] in Kooperation mit Dr. G. Eickerling durchgeführt. Die topologische Analyse der totalen Elektronendichte an den kritischen Punkten ist Tabelle 4.12 zu entnehmen, in Tabelle 4.13 sind die Werte der CCs und CDs aufgelistet.

$L(\vec{r})$ [ $e/\text{\AA}^5$ ]		
$[\text{M}(\text{C}_2\text{H}_2)]$	$\text{M} = \text{Ni (9)}$	$\text{M} = \text{Pd (10)}$
CC1	1467 (1765)	243 (270)
CC2	1459 (1543)	234 (247)
CC3	1662	247
$[\text{M}(\text{C}_2\text{H}_2)]^+$	$\text{M} = \text{Cu (11)}$	$\text{M} = \text{Ag (12)}$
CC1	1772 (1828)	322
CC2	1653 (1689)	297 (299)
CC3	1663	289

**Tab. 4.13:**  $L(\vec{r})$  der Ladungskonzentrationen von  $[\text{M}(\text{C}_2\text{H}_2)]$  ( $\text{M} = \text{Ni } 9, \text{Pd } 10$ ) und  $[\text{M}(\text{C}_2\text{H}_2)]^+$  ( $\text{M} = \text{Cu } 11, \text{Ag } 12$ ), wie sie aus Rechnungen mit BP86/ZORA/QZV4P-Näherung erhalten wurden. Im Fall von  $\text{M} = \text{Ni, Pd, Cu}$  ist eine Aufspaltung der CCs 1 und 2 senkrecht zur Molekülebene zu finden. Die angegebenen Werte sind die der Sattelpunkte ((3,-1) kritische Punkte), die jeweils zwei dieser aufgespaltenen CCs ((3,-3) kritische Punkte) verbinden. Die entsprechenden Werte von  $L(\vec{r})$  der (3,-3) kritischen Punkte sind in Klammern angegeben.

## 4.6 MO-Betrachtung der $\text{M}(\eta^2\text{-Ligand})$ -Modellsysteme

Um die Ursache der zusätzlichen Aufspaltung im Polarisierungsmuster der Modellsysteme zu untersuchen und zu verstehen, wurden einzelne MOs und MO-Summen der verschiedenen Modellsysteme unter Verwendung des GAUSSIAN03-Programmpakets [86] analysiert. Zusätzlich wurde das Programmpaket NBO2WFN verwendet, dass die topologische Analyse der Elektronendichten einzelner MOs erlaubt. Dieses Programmpaket wurde an unserem Lehrstuhl von Dr. D. Shorokhov entwickelt [120]. Aus diesem Grund wurden die Elektronendichten von den  $\text{M}(\eta^2\text{-Ligand})$ -Komplexen **9, 10, 11, 12** und **15** mit bereits optimier-

ten Geometrien mittels B3LYP/CRENBL(M)/6-311G(d)-Näherung erhalten [84, 85, 88, 103, 119]. Alle im Folgenden zur Analyse herangezogenen Modellsysteme wurden auch schon mittels Rechnungen mit BP86/ZORA/QZV4P-Näherung unter Verwendung des ADF-Programmpaketes bestimmt und topologischen Analysen unterzogen. Diese daraus erhaltenen optimierten Geometrien wurden in GAUSSIAN03 für die B3LYP/CRENBL(M)/6-311G(d)-Rechnungen verwendet. Des weiteren ist die Topologie von  $L(\vec{r})$  in guter Übereinstimmung mit vollrelativistischen vierkomponentigen Dirac-Fock Rechnungen unter Verwendung von Basissätzen nahe am Hartree-Fock Limit [93]. Es zeigte sich die gleiche Polarisierung, sowie das jeweils identische Aufspaltungsmuster. Es wurden ebenfalls die topologischen Werte von  $\rho(\vec{r})$  und  $L(\vec{r})$  an den kritischen Punkten überprüft. Um skalar-relativistische Effekte bei allen Modellsystemen zu berücksichtigen, wird für alle Metalle ein *effective core potential* (ECP) Basissatz verwendet. Diese bieten zwar den Vorteil, dass die effektiven Kernpotentiale relativistisch optimiert wurden, sie verfälschen aber die Ergebnisse der topologischen Analyse, da der Beitrag der kernnahen Elektronen zur totalen Elektronendichte fehlt. Um die Modellsysteme untereinander vergleichbar zu machen wurden für alle Metalle skalar-relativistische CRENBL-Basissätze verwendet. Der ECP-Basissatz überschätzt dabei deutlich die Größe der Ladungskonzentrationen. Aus diesem Grund ist  $L(\vec{r})$  nicht in direkten Vergleich mit den skalar- und vollrelativistischen Rechnungen zu ziehen. Es sollen hier deshalb auch keine quantitativen Aussagen anhand der topologischen Parameter gemacht werden, sondern ein qualitatives Bild mittels der MO-Analyse dargestellt werden. Die Isodichtekonturoberflächendarstellungen wurden mit MOLEKEL [226, 227] erzeugt. Zur Erstellung der dreidimensionalen Isokonturoberflächen von  $L(\vec{r})$  wurde das Programm VMD [239] verwendet.

## 4.7 Cobaltocen

Cobaltocen wurde in der Arbeitsgruppe selbst synthetisiert. Die Herstellung erfolgte nach den herkömmlichen Synthesevorschriften aus der Umsetzung von Cyclopentadien mit Cobalt(II)acetylacetonat [240]. Das erhaltene Produkt wurde durch mehrfache Sublimation gereinigt und die Einkristalle aus Toluol gezogen. Erste Kristallisationsansätze wurden mit Diethylether durchgeführt, wobei sich hier zeigte, dass alle Kristalle systematisch verzwilligt waren, die Kristallisation aus Toluol hingegen führte zu sauberen Einkristallen. Alle Arbeitsschritte wurden unter Schutzgasatmosphäre vorgenommen.

### 4.7.1 Röntgenbeugungsstudie

**Datensammlung.** Es wurde ein dunkelviolettes Prisma von  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  mit der Größe  $0.15 \times 0.23 \times 0.45$  mm ausgewählt und in der Argonbox mit ApiezonN-Fett auf die Spitze einer Metallnadel aufgebracht. Die Metallnadel wurde anschließend auf einem Vierkreisdiffraktometer (Huber) mit Image Plate Detektorsystem (MAR345, Mar Research) montiert. In einem 4-K-Closed Cycle Heliumcryostat (Advanced Research Systems) wurde die Probe mit maximaler Kühlrate von 1.6K/min auf 11.0(1) K abgekühlt. Alle Voruntersuchungen sowie die finale Datensammlung erfolgten mit  $\text{MoK}_\alpha$  Strahlung ( $\lambda=0.71073$  Å) einer mit 50 kV und 60 mA betriebenen Drehanode (Bruker Nonius FR591) mit Graphitmonochromator. Die Intensitäten wurden mit einem Detektor-zu-Probe-Abstand von 160 mm ( $\theta = 0^\circ$ , Belichtungszeit = 60 sek. pro Bild, 320 Bilder insgesamt), bzw. 170 mm für den zweiten Datensatz ( $\theta = 10^\circ$ , Belichtungszeit = 600 sek. pro Bild, 358 Bilder insgesamt) und  $1^\circ$ - $\varphi$  Scans aufgenommen. Die durch die Beryllium-Hauben des Closed Cycle Heliumcryostaten entstandenen Pulverringe wurden wie in Kapitel 4.2 beschrieben korrigiert.

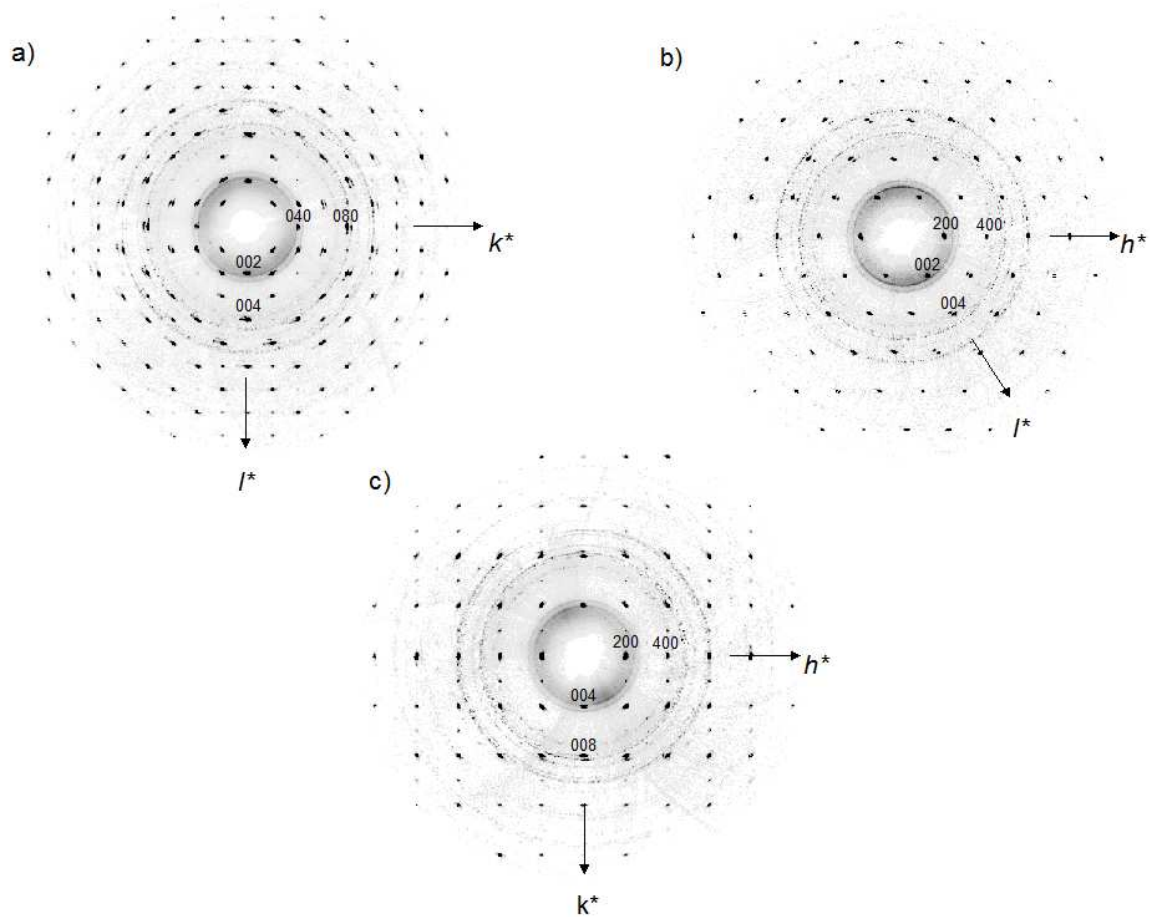
**Datenreduktion.** Die kristallographischen Parameter sind Tabelle 4.14 zu entnehmen. Eine erste Orientierungsmatrix wurde anhand der ersten zehn Frames des ersten Scansets ermittelt und während der Datenintegration der einzelnen Datensätze verfeinert. Die Bestimmung der finalen Zellkonstanten erfolgte anhand von 5384 Reflexpositionen. Die Zellverfeinerung und die Datenreduktion wurden mit dem EVAL-14 Programmpaket durchgeführt [220]. Anschließend wurde mittels des Programms SORTAV [229] eine Absorptions-

korrektur durchgeführt ( $T_{\min}=0.497(5)$ ,  $T_{\max}=0.733(8)$ ) und äquivalente Reflexe gemittelt. Es wurden 14556 Reflexe mit einem internen Mittelungswert von  $R_{\text{int}}(F^2) = 0.0434$  zu 4754 unabhängigen Reflexen gemittelt. Der erhaltene Datensatz war innerhalb des Auflösungsbereiches  $4.21^\circ < \theta < 32.62^\circ$  ( $\sin \theta / \lambda < 0.7585 \text{ \AA}^{-1}$ ;  $h: -16 \rightarrow 16$ ,  $k: -19 \rightarrow 19$ ,  $l: -15 \rightarrow 15$ ) vollständig. Die Raumgruppe  $C_c$  wurde anhand der Beugungsbedingungen  $hkl : h + k = 2n$ ;  $h0l : h, l = 2n$ ;  $0kl : k = 2n$ ;  $hk0 : h + k = 2n$ ;  $0k0 : k = 2n$ ;  $h00 : h = 2n$ ;  $00l : l = 2n$  bestimmt. Die Strukturlösung erfolgte mit direkten Methoden unter Verwendung des Programms SIR92 [230]. Die gefundenen Atomlagen wurden mittels Least-Square-Verfahren basierend auf  $F^2$  verfeinert, wobei fehlende Atomlagen durch Differenz-Fouriersynthesen mit SHELXL [221] bestimmt wurden. Dabei wurden für alle Schweratome die Atompositionen und anisotropen Auslenkungsparameter frei verfeinert. Wasserstoffatome wurden mit einem Kohlenstoff-Wasserstoff-Abstand von  $0.93 \text{ \AA}$  fixiert. Die isotropen Temperaturfaktoren für die Wasserstoffatome wurden vom zugehörigen Kohlenstoffatom abgeleitet ( $U_{\text{iso}}(\text{H}) = 1.2 \times U_{\text{eq}}(\text{C})$ ). Die Verfeinerung konvergierte mit  $R_1 = 0.0404$ ,  $wR_2 = 0.1055$  und  $\text{Goof} = 1.131$  für 4754 Reflexe und 200 Parametern [221]. Die Werte der minimalen und maximalen Restelektronendichten betrugen  $-0.672/1.180 \text{ e/\AA}^3$ . Ausgewählte Bindungsabstände und -winkel, sowie Atomkoordinaten und anisotrope Auslenkungsparameter sind in den folgenden Tabellen wiedergegeben. Abbildung 4.6 zeigt den reziproken Raum der Messung.

Kristallparameter	
Empirische Formel:	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> Co
Probennummer:	RH539
Formelgewicht [a.m.u.]:	189.11
Kristallform und -farbe:	prismatisch, dunkelviolett
Kristalldimensionen [mm]:	0.15 x 0.23 x 0.45
Kristallsystem:	monoklin
Raumgruppe:	Cc (Int. Tab. Nr. 9)
<i>a</i> [Å]:	11.395(3)
<i>b</i> [Å]:	15.924(3)
<i>c</i> [Å]:	10.230(3)
$\beta$ [°]:	123.711(6)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]:	1544.1(7)
<i>Z</i> :	8
$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]:	1.627
<i>F</i> (000):	776
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]:	2.140
Meßparameter	
Gerät:	Vierkreis-Diffraktometer (Huber)
$\lambda$ [Å]:	0.71073
Temperatur [K]:	11.0(1)
Scanzeit [sec]:	60; 600
Scanbreite; Scanmodus:	1°; $\varphi$ -Scans
Gemessene Reflexe:	14556
Unabhängige Reflexe:	4754
$\theta_{\min}$ , $\theta_{\max}$	4.21°, 32.62

Tab. 4.14: Kristallographische Daten und Meßparameter von Cobaltocen.





**Abb. 4.6:** Reziproke Ebenen rekonstruiert aus den Beugungsbildern der Messung von  $\text{CoCp}_2$  bei 11(1) K: a)  $0kl$ , b)  $h0l$  und c)  $hk0$ . Die Aufspaltung der Reflexe entsteht durch den strukturellen Phasenübergang und sind nicht auf Zwillingsindividuen zurückzuführen.

Atom	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{(eq)}} [\text{\AA}^2]$
Co1	0.16228(4)	0.12450(4)	0.62674(5)	0.0071(2)
C1	0.0218(4)	0.2103(2)	0.4582(5)	0.0113(7)
C2	0.0630(4)	0.1512(2)	0.3840(4)	0.0083(6)
C3	0.2087(5)	0.1568(2)	0.4585(5)	0.0099(8)
C4	0.2602(4)	0.2199(2)	0.5802(5)	0.0112(7)
C5	0.1446(5)	0.2545(2)	0.5759(5)	0.0113(7)
C6	0.0573(4)	0.0417(2)	0.6878(5)	0.0076(7)
C7	0.1545(4)	-0.0042(3)	0.6692(5)	0.0106(6)
C8	0.2914(5)	0.0278(2)	0.7762(5)	0.0124(7)
C9	0.2830(4)	0.0910(2)	0.8675(5)	0.0118(7)
C10	0.1376(4)	0.1015(3)	0.8115(5)	0.0108(8)
Co2	0.16732(4)	0.37462(4)	0.13751(5)	0.0068(2)
C11	0.1148(4)	0.4077(3)	0.2949(5)	0.0115(8)
C12	0.0569(5)	0.4687(2)	0.1748(5)	0.0117(7)
C13	0.1739(4)	0.5035(3)	0.1755(5)	0.0127(7)
C14	0.3006(5)	0.4669(2)	0.3008(5)	0.0119(7)
C15	0.2665(5)	0.4092(2)	0.3776(5)	0.0131(7)
C16	0.0453(4)	0.2737(2)	-0.0046(5)	0.0113(7)
C17	0.0546(5)	0.3355(2)	-0.1010(5)	0.0116(7)
C18	0.1974(4)	0.3457(3)	-0.0439(5)	0.0091(8)
C19	0.2785(5)	0.2894(2)	0.0863(5)	0.0127(8)
C20	0.1857(5)	0.2451(2)	0.1110(5)	0.0105(7)

**Tab. 4.15:** Fraktionelle Atomkoordinaten und isotrope Auslenkungsparameter der beiden unabhängigen Moleküle von CoCp<sub>2</sub> (Wasserstoffatome sind nicht aufgeführt);  $U_{\text{(eq)}} = 1/3$  der Spur des orthogonalisierten **U** Tensors.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Co1	0.0072(2)	0.0074(2)	0.0082(4)	0.0008(1)	0.0053(3)	0.0002(1)
C1	0.0102(11)	0.0123(15)	0.0149(12)	0.0027(9)	0.0091(10)	0.0015(9)
C2	0.0094(10)	0.0077(13)	0.0081(10)	-0.0021(8)	0.0050(8)	0.0012(8)
C3	0.0159(12)	0.0094(18)	0.0094(10)	-0.0012(9)	0.0101(9)	-0.0019(9)
C4	0.0077(11)	0.0140(15)	0.0115(10)	-0.0006(9)	0.0051(9)	-0.0015(9)
C5	0.0156(13)	0.0103(13)	0.0136(11)	0.0033(9)	0.0116(10)	0.0039(10)
C6	0.0087(10)	0.0073(14)	0.0125(10)	0.0013(9)	0.0095(9)	0.0019(9)
C7	0.0141(11)	0.0093(13)	0.0116(9)	-0.0013(8)	0.0091(9)	0.0012(9)
C8	0.0121(11)	0.0113(14)	0.0134(12)	0.0030(9)	0.0068(10)	0.0013(9)
C9	0.0088(11)	0.0165(16)	0.0112(10)	0.0015(9)	0.0062(9)	0.0000(9)
C10	0.0136(13)	0.0091(15)	0.0142(12)	0.0033(10)	0.0106(10)	0.0019(10)
Co2	0.0080(2)	0.0071(2)	0.0078(4)	-0.0006(1)	0.0059(3)	-0.0004(1)
C11	0.0082(11)	0.017(2)	0.0109(11)	-0.0055(10)	0.0063(9)	-0.0059(9)
C12	0.0120(11)	0.0117(15)	0.0119(11)	-0.0024(10)	0.0069(9)	0.0013(10)
C13	0.0192(13)	0.0109(13)	0.0110(10)	0.0002(9)	0.0103(10)	0.0012(10)
C14	0.0145(11)	0.0126(14)	0.0120(11)	-0.0042(9)	0.0094(10)	-0.0030(9)
C15	0.0137(12)	0.0147(16)	0.0102(10)	-0.0027(9)	0.0062(9)	0.0014(9)
C16	0.0114(12)	0.0134(14)	0.0133(11)	-0.0033(10)	0.0095(10)	-0.0052(10)
C17	0.0117(11)	0.0114(15)	0.0091(10)	-0.0007(9)	0.0041(9)	0.0021(9)
C18	0.0115(11)	0.0095(17)	0.0082(10)	0.0026(9)	0.0067(9)	0.0011(9)
C19	0.0138(13)	0.0137(16)	0.0109(11)	-0.0013(10)	0.0071(10)	0.0046(10)
C20	0.0149(12)	0.0081(13)	0.0097(10)	0.0008(9)	0.0075(9)	0.0012(10)

**Tab. 4.16:** Anisotrope Auslenkungsparameter von CoCp<sub>2</sub> (Wasserstoffatome sind nicht angegeben).

Atom	Atom	Abstand [ $\text{\AA}$ ]	Atom	Atom	Abstand [ $\text{\AA}$ ]
Co1	C1	2.083(4)	Co2	C11	2.073(5)
Co1	C2	2.123(4)	Co2	C12	2.123(5)
Co1	C3	2.125(5)	Co2	C13	2.082(5)
Co1	C4	2.090(4)	Co2	C14	2.107(4)
Co1	C5	2.117(3)	Co2	C15	2.129(4)
Co1	C6	2.095(5)	Co2	C16	2.094(4)
Co1	C7	2.107(5)	Co2	C17	2.124(4)
Co1	C8	2.092(4)	Co2	C18	2.117(5)
Co1	C9	2.117(4)	Co2	C19	2.111(5)
Co1	C10	2.092(5)	Co2	C20	2.106(3)
C1	C5	1.426(6)	C11	C12	1.410(6)
C1	C2	1.442(6)	C11	C15	1.443(8)
C2	C3	1.393(8)	C12	C13	1.440(8)
C3	C4	1.447(5)	C13	C14	1.419(7)
C4	C5	1.406(8)	C14	C15	1.397(7)
C6	C10	1.435(6)	C16	C20	1.437(7)
C6	C7	1.425(7)	C17	C18	1.400(8)
C7	C8	1.413(7)	C16	C17	1.438(6)
C8	C9	1.412(6)	C18	C19	1.437(6)
C9	C10	1.431(7)	C19	C20	1.406(8)
Co1	Cg(1)	1.726(2)	Co2	Cg(3)	1.721(2)
Co1	Cg(2)	1.717(2)	Co2	Cg(4)	1.728(2)

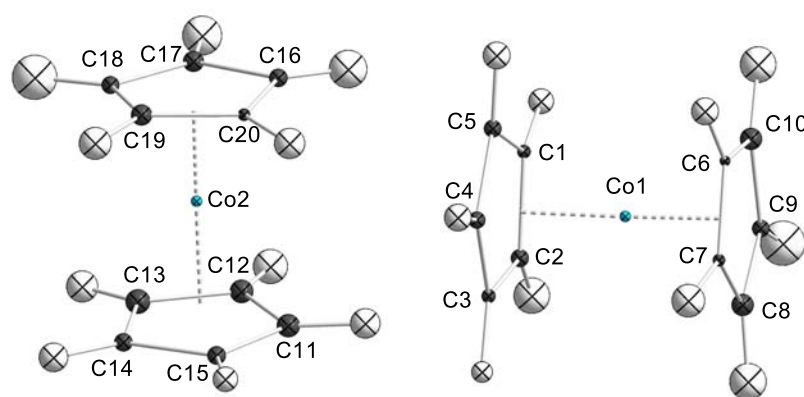
**Tab. 4.17:** Ausgewählte Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] von  $\text{CoCp}_2$ ; mit Cg (center of gravity) wird der Schwerpunkt bezeichnet, den die fünf Kohlenstoffatome eines Cyclopentadienyl-Ringes bilden.

### 4.7.2 Neutronenbeugungsstudie

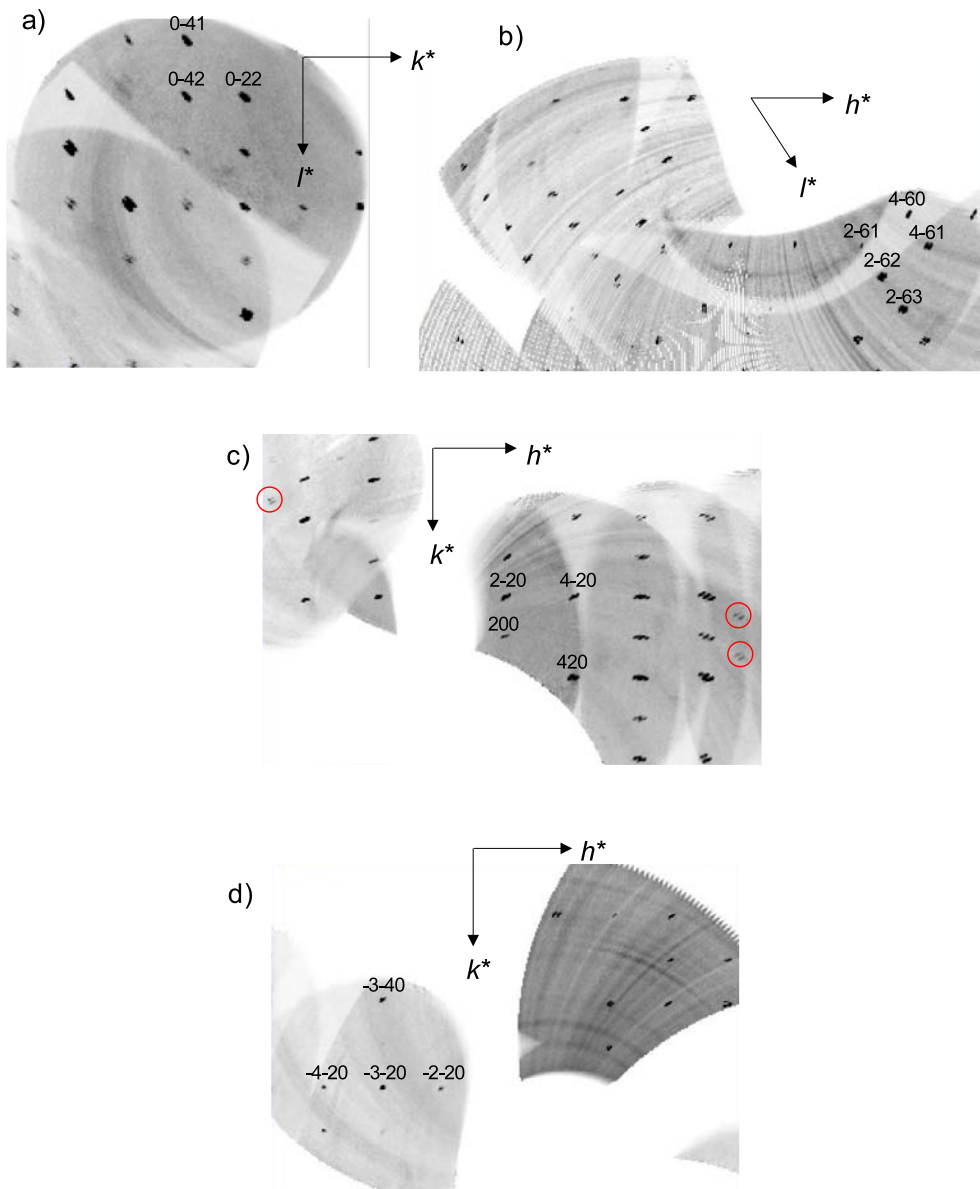
**Datensammlung.** Es wurde ein dunkelviolettes Prisma von  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  (RH539) mit der Größe  $4 \times 7 \times 2$  mm ausgewählt und in der Argonbox in einer Aluminiumdose positioniert. Die Dose wurde mit einem Deckel mit Gewindeschrauben verschlossen, wobei Indiumdraht als Dichtung verwendet wurde. Die Datensammlung erfolgt mit thermischen Neutronen am Einkristalldiffraktometer RESI (*Reciprocal Space Investigator*) an der Forschungsneutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II) in München. Die Probe wurde in einem Closed Cycle Heliumcryostat SHI RDK-101 (Sumitomo SHI) mit maximaler Kühlrate zuerst auf eine Temperatur von 120 K, dann auf eine Temperatur von 1.7 K gekühlt. Es wurde ein Huber-2-Kreisgoniometer mit Eulerwiege verwendet. Die Datensammlung erfolgte mit einem neutronensensitiven IP-Detektor der Firma MAR RESEARCH unter Verwendung der COLLECT-Software (Bruker Nonius). Die Intensitäten wurden mit einem Detektor-zu-Probe-Abstand von 410 mm und einer Belichtungszeit von 1600 sec. pro Bild aufgenommen. Mittels eines Cu(422)-Monochromator wurde eine Wellenlänge von 1.0409 Å erhalten.

**Datenreduktion.** Die Zellverfeinerung und die Datenreduktion wurden mit dem EVAL-14 Programmpaket durchgeführt [220]. Die Raumgruppe  $C_c$  wurde anhand der Beugungsbedingungen ermittelt. Es wurden die finalen Zellparameter mit  $a = 11.390(9)$  Å,  $b = 15.988(2)$  Å,  $c = 10.220(5)$  Å,  $\beta = 123.814(5)^\circ$ ,  $V = 1546.4(15)$  Å<sup>3</sup> bestimmt. Als Neutronen-Streufaktoren wurden die Werte  $b_c(\text{C}) = 6.646$ ,  $b_c(\text{H}) = -3.739$  und  $b_c(\text{Co}) = 2.490$  fm verwendet. Die Verfeinerung wurde mit dem Programm-Paket Jana2000 [102] durchgeführt. Die finalen R-Werte betrugen schließlich  $R_1 = 0.0963$  und  $wR = 0.1236$  für  $F_o > 4\sigma F_o$  bei 2108 Reflexen und 167 Parametern. Abbildung 4.7 zeigt die beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle. In Tabelle 4.18 sind ausgewählte Bindungsabstände angegeben. Die Winkel von den Schwerpunkten der Cp-Ringe zu den jeweiligen Cobalt-Atomen betragen  $\text{Cg}(1)\text{-Co}(1)\text{-Cg}(2) = 178.6(1)^\circ$  und  $\text{Cg}(3)\text{-Co}(2)\text{-Cg}(4) = 176.2(11)^\circ$ . Abbildungen 4.8a-c zeigen den rekonstruierten reziproken Raum bei 1.7 K. Die Überstrukturreflexe befinden sich nur innerhalb der  $hk$ -Ebenen und zeigen bei der Neutronenbeugung deutlich stärkere Intensitäten als im Fall der Röntgenbeugung. Abbildung 4.8d zeigt die  $hk0$ -Ebene der Neutronenmessung bei 120 K. Hier lassen sich keine Überstrukturreflexe finden und es konnte eine Zelle mit den Zell-

parametern  $a = 5.844(5) \text{ \AA}$ ,  $b = 7.832(3) \text{ \AA}$ ,  $c = 8.908(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 91.88(9)^\circ$ ,  $V = 407.52(10)$  und die Raumgruppe  $P2_1/n$  bestimmt werden, die der bisher bekannten Struktur von  $\text{CoCp}_2$  entspricht.



**Abb. 4.7:** ORTEP-Darstellung und Nummerierungsschema des Strukturmodells (isotrop) der beiden kristallographisch unabhängigen Cobaltocen-Moleküle bei 1.7 K. Die Schwingungsellipsoide sind mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt, die der Cobalt-Atome mit 70% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



**Abb. 4.8:** Reziproke Ebenen rekonstruiert aus den Beugungsbildern der Messung von CoCp<sub>2</sub> bei 1.7 K: a)  $0kl$ , b)  $h-6l$  und c)  $hk0$ . Die Überstrukturreflexe in der  $hk0$ -Ebene sind mit Kreisen markiert; d)  $hk0$ -Ebene der Messung bei 120K.

Atom	Atom	Abstand [ $\text{\AA}$ ]	Atom	Atom	Abstand [ $\text{\AA}$ ]
C1	C5	1.441(28)	C11	C12	1.422(26)
C1	C2	1.488(17)	C11	C15	1.419(32)
C2	C3	1.450(34)	C12	C13	1.451(21)
C3	C4	1.407(17)	C13	C14	1.456(34)
C4	C5	1.449(27)	C14	C15	1.432(15)
C6	C10	1.397(34)	C16	C20	1.372(35)
C6	C7	1.385(20)	C17	C18	1.427(29)
C7	C8	1.434(24)	C16	C17	1.456(17)
C8	C9	1.425(31)	C18	C19	1.401(28)
C9	C10	1.432(15)	C19	C20	1.417(19)
Co1	Cg(1)	1.646(13)	Co2	Cg(3)	1.665(15)
Co1	Cg(2)	1.794(13)	Co2	Cg(4)	1.794(15)

**Tab. 4.18:** Ausgewählte Bindungsabstände von  $\text{CoCp}_2$ .



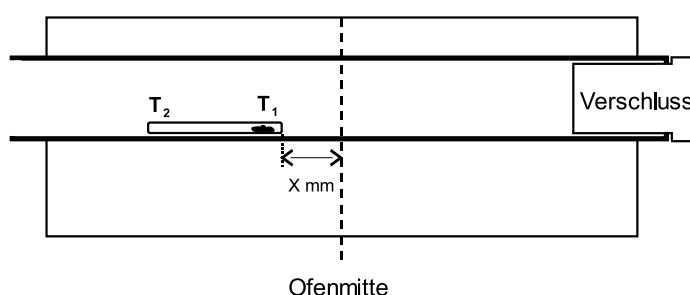
## 4.8 Zinndiselenid

### 4.8.1 Allgemeine Präparationsparameter

Die eingesetzten Zinndiselenide wurden alle durch Hochtemperatursynthesen und Transportreaktionen in Quarzglasampullen dargestellt. Die verwendeten PH 300 Quarzglasröhren stammen von der Firma Glas-Vertrieb Braun Aachen und besitzen einen Außendurchmesser von  $10(\pm 0.12)$  mm und eine Wandstärke von  $1(\pm 0.08)$  mm. Zur Reinigung der Oberflächen wurden die Ampullen mit Aceton gespült, bei 900 °C ausgeglüht und anschließend in die Argonbox eingeschleust. Die Vorprodukte oder elementaren Edukte (Zinn-Pulver: Alfa-Aesar 99.999%; Selen-Pulver: Alfa-Aesar 99.999%) wurden in stöchiometrischen Verhältnissen in der Argonbox abgewogen. Anschließend in einem Achatmörser zerkleinert, homogen vermischt und mit Hilfe eines Trichters in die Ampullen eingefüllt. Es wurde ein Trichter verwendet, der die Länge der Ampullen besitzt, so konnte das Edukt direkt am Boden der Transportgefäße platziert werden, ohne die Ampullenwände zu kontaminieren. Anschließend wurde Jod als Transportmittel ( $5 \text{ mg/cm}^3$  pro Ampullenvolumen) hinzugefügt und die Öffnung mit Parafilm verschlossen. Diese Arbeitsschritte fanden alle unter Schutzgasatmosphäre (Argon-Box) statt. Nach dem Ausschleusen wurde der mit Probe gefüllte Teil der Ampulle in flüssigen Stickstoff getaucht, um ein Abdampfen des Transportmittels Jod zu verhindern, die Ampulle auf  $p < 5 \times 10^{-2}$  mbar an einer Abschmelzanlage evakuiert und mit einem Knallgasbrenner verschlossen.

Alle Transportreaktionen fanden in Röhrenöfen der Firma Nabertherm (Nabertherm R/30/500/12/P320 mit Controller P320) statt. Um die gewünschten Reaktionszonen und Kristallwachstumszonen zu erreichen, wurden zuerst Eichmessungen an allen verwendeten Öfen vorgenommen und deren genaue Temperaturprofile bestimmt. Eine Seite des Röhrenofens wurde mit einem Schamott-Stempel verschlossen, die andere Seite blieb geöffnet, um den Temperaturabfall in Richtung der geöffneten Seite zu gewährleisten. Die Platzierung der Proben erfolge dann je nach den gewünschten Reaktionsbedingungen mit einem Abstand  $x$  zur Ofenmitte. Abbildung 4.9 zeigt eine schematische Darstellung der verwendeten Röhrenöfen. Man erhält je nach Ampullenlänge und Positionierung den gewünschten Temperaturgradienten. Das Ausgangsmaterial wurde stets auf der heißeren Seite ( $T_1$ ) platziert,

da die Reaktion der  $\text{SnSe}_2$ -Synthese entotherm verläuft. Nach dem Transport wurden die Ampullen auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurden diese mit einer Diamanttrennscheibe geöffnet, indem die Ampullenwand an einer Stelle bis zur Instabilität verjüngt wurde. Durch Aufbrechen an dieser Stelle konnte somit die Kontamination der Probe mit Quarz verhindert werden.



**Abb. 4.9:** Schematische Darstellung der verwendeten Röhrenöfen Nabertherm R/30/500/12/P320 mit positionierter Ampulle.

Bei der hier verwendeten Ampullenlänge und dem Ampullendurchmesser eignet sich eine Gesamteinwaage von ca. 2.5 bis 3 mmol  $\text{SnSe}_2$ . Die Gesamteinwaage wurde so optimiert, dass ein höchst möglicher Transport stattfand. Die Transportdauer wurde der gewünschten Kristallgröße angepasst. Generell hat sich gezeigt, dass die gewählten Temperaturen der Reaktionszonen ( $T_1$ ) bzw. Wachstumszonen ( $T_2$ ) einen geringeren Einfluss auf die Entstehung der polytypen Phase haben. Die 9R(18R)-Phase entsteht bevorzugt bei geringerer Konzentration des Transportmittels Jod. Die erhaltenen Proben wurden mittels ICP-OES-Analyse und Pulver-, sowie Einkristalldiffraktometrie untersucht. In Tabelle 4.19 sind die Versuchsansätze mit den verwendeten Syntheseparametern wiedergegeben.

#### 4.8.2 Herstellung und Röntgenstrukturanalyse von 1T(2H)- $\text{SnSe}_2$

**Kristallzucht.** Einkristalle von 1T(2H)- $\text{SnSe}_2$  wurden aus stöchiometrischen Anteilen der reinen Elemente mit Hilfe von Jod-Gasphasentransportreaktionen hergestellt. Das abgewo-

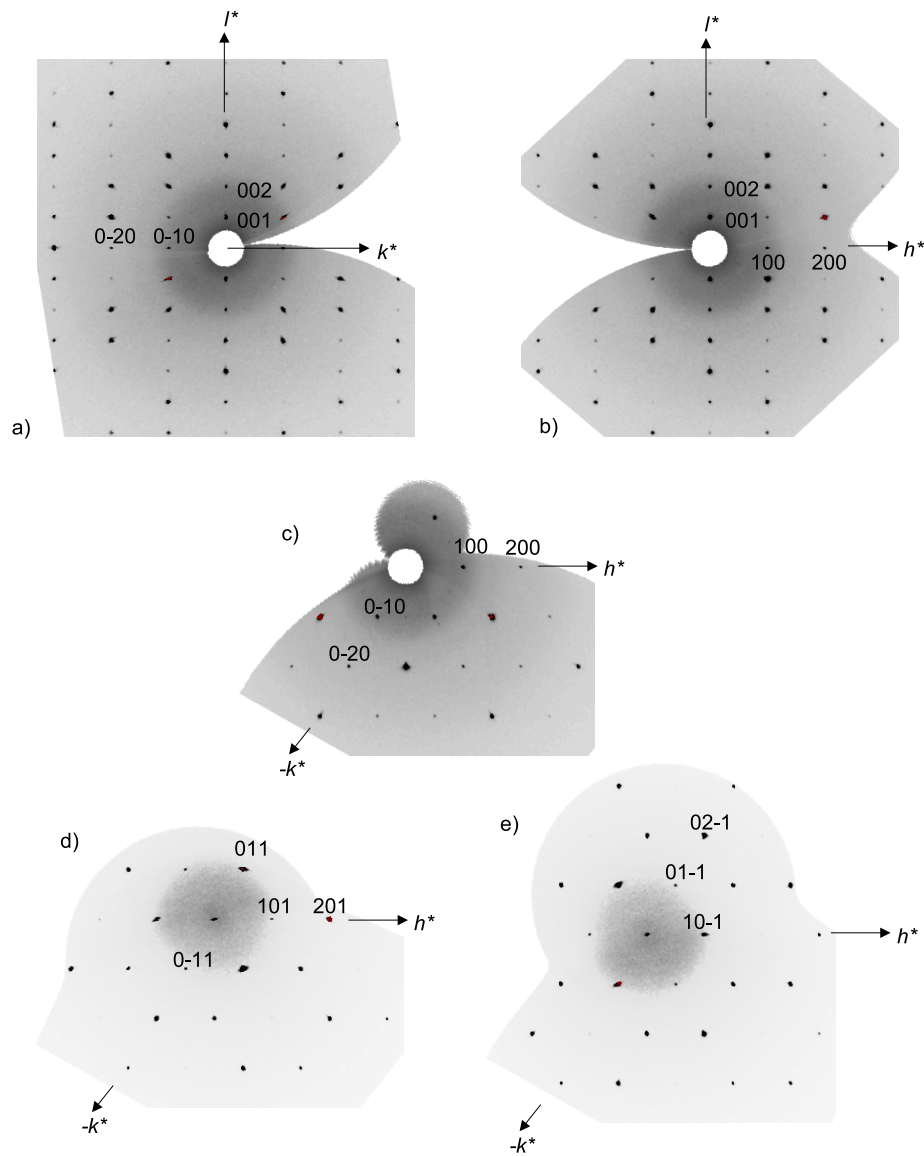
Probe	Polytyp	ICP	Einwaage [mg]	I <sub>2</sub> [mg]	T <sub>1</sub> /T <sub>2</sub> [°C]	Transportdauer
SA384	9R (18R)	SnSe <sub>1.95</sub>	Sn: 356.13 Se: 473.76	21.6	550/500	65 Tage
SA418	1T/9R (2H/18R)	SnSe <sub>1.93</sub>	Sn: 593.55 Se: 789.60	30.0	550/500	65 Tage
SA419	9R (18R)	SnSe <sub>1.96</sub>	Sn: 356.13 Se: 473.76	30.0	550/500	65 Tage
SA493	9R (18R)	SnSe <sub>1.95</sub>	Sn: 237.42 Se: 315.84	11.0	550/510	68 Tage
SA494	9R (18R)	SnSe <sub>1.93</sub>	Sn: 237.42 Se: 292.15	12.7	550/510	68 Tage
SA495	9R (18R)	SnSe <sub>1.92</sub>	Sn: 237.42 Se: 300.05	12.8	550/510	68 Tage
SA496	1T (2H)	SnSe <sub>2.05</sub>	Sn: 356.13 Se: 473.76	34.2	550/510	68 Tage
SA497	9R (18R)	SnSe <sub>2.04</sub>	Sn: 118.71 Se: 157.92	6.03	550/510	68 Tage

**Tab. 4.19:** Auflistung selektierter Versuchsansätze mit den verwendeten Syntheseparametern.

gene Pulver (356.13 mg Zinn (3 mmol) und 473.76 mg Selen (5mmol)) wurde mit 34.2 mg Jod in eine Quarzampulle gegeben, evakuiert und abgeschmolzen. Die Länge der Ampulle betrug 15 cm. Der Transport fand in einem Röhrenofen statt, wobei sich die Reaktionszone bei 550° C, die Kristallwachstumszone bei 510° C befand, die Dauer der Transportreaktion betrug 68 Tage. Die Kristalle wurden als schwarze metallisch-glänzende Plättchen erhalten. Die Verbindung wurde mittels ICP-OES-Analyse untersucht und unter Normierung auf Zinn eine Stöchiometrie von SnSe<sub>2.05</sub> erhalten (SA496).

**Datensammlung.** Ein schwarzes Plättchen von 1T(2H)-SnSe<sub>2</sub> (SA496) mit der Größe 0.02 × 0.08 × 0.15 mm wurde ausgewählt und in einer Glaskapillare auf einem STOE IPDS II 2-Kreis-Diffraktometer aufgebracht. Alle Voruntersuchungen sowie die finale Datensammlung erfolgten mit MoK<sub>α</sub> Strahlung ( $\lambda=0.71073$  Å) einer mit 50 kV und 35 mA betriebenen Röntgenröhre mit Graphitmonochromator. Intensitäten wurden unter Verwendung eines Image-Plate-Detektors mit einem Detektor-zu-Probe-Abstand von 60 mm und 1°  $\omega$ -Scans aufgenommen. Es wurden insgesamt 180 Bilder mit einer Belichtungszeit von 180 sec. pro Bild aufgenommen. Schichten aus dem reziproken Raum sind in Abbildung 4.10 dargestellt.

**Datenreduktion.** Die kristallographischen Parameter sind Tabelle 4.20 zu entnehmen. Eine erste Orientierungsmatrix wurde mit den vorhandenen 180 Bildern bestimmt und im Anschluß an die Integration verfeinert. Zellbestimmung, -verfeinerung und Datenreduktion wurden mit dem STOE Programmpaket durchgeführt [241]. Anschließend wurde mit Hilfe des Programms SORTAV [229] eine empirische Absorptionskorrektur vorgenommen ( $T_{\min} = 0.215$ ,  $T_{\max} = 0.570$ ) und äquivalente Reflexe gemittelt. Es wurden 1129 Reflexe mit einem internen Mittelungswert von  $R_{\text{int}}(F^2) = 0.0749$  zu 156 unabhängigen Reflexen gemittelt. Die Raumgruppe wurde anhand der Beugungsbedingungen bestimmt. In der Raumgruppe  $P\bar{3}m1$  liegen keine speziellen Beugungsbedingungen vor und entsprechend konnten keine systematischen Auslöschungen gefunden werden. Die Strukturlösung wurde mit direkten Methoden unter Verwendung des Programms SIR92 [230] durchgeführt. Die gefundenen Atomlagen wurden mittels Least-Square-Verfahren basierend auf  $F^2$  verfeinert, wobei fehlende Atomlagen durch Differenz-Fouriersynthesen mit SHELXL [221] bestimmt wurden. Dabei wurden für alle Atome die Atompositionen und anisotropen Auslenkungsparameter frei verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte mit  $R_1 = 0.0446$ ,  $wR_2 = 0.0981$  und  $\text{Goof} = 1.218$  für 156 Reflexe und 6 Parameter [221] ( $R_1 = 0.0395$ ,  $wR_2 = 0.0964$  für  $F_o > 4\sigma F_o$ ). Die Werte der minimalen und maximalen Restelektronendichten betrugen  $-2.673/2.485$  e/Å<sup>3</sup>. Der erhaltene Datensatz war innerhalb des Auflösungsbereiches  $3.32^\circ < \theta < 34.46^\circ$  vollständig. In den Tabellen 4.21, 4.22 und 4.23 sind die Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren, anisotropen Auslenkungsparameter, sowie Bindungswinkel und -abstände angegeben. Die grafischen Darstellungen der Kristallstrukturen wurden mit dem Programm DIAMOND [242–244] erstellt.



**Abb. 4.10:** Reziproke Ebenen rekonstruiert aus den Beugungsbildern der Messung von 1T(2H)-SnSe<sub>2</sub> (Raumgruppe  $P\bar{3}m1$ ): a)  $0kl$ -Ebene, b)  $h0l$ -Ebene, c)  $hk0$ -Ebene, d)  $hk1$ -Ebene und e)  $hk-1$ -Ebene.

Kristallparameter	
Empirische Formel:	SnSe <sub>2</sub>
Probennummer	SA496
Formelgewicht [a.m.u.]:	276.63
Kristallform und -farbe:	Plättchen, schwarz metallisch
Kristalldimensionen [mm]:	0.15 x 0.08 x 0.02
Kristallsystem:	trigonal
Raumgruppe:	$P\bar{3}m1$ (Int. Tab. Nr. 164)
$a$ [Å]:	3.8096(8)
$c$ [Å]:	6.1342(15)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]:	77.10(3)
Z:	1
$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]:	5.958
$F(000)$ :	118
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]:	31.556
Meßparameter	
Gerät:	Zweikreis-Diffraktometer (STOE IPDS II)
$\lambda$ [Å]:	0.71073
Temperatur [K]:	293
Scanzeit [sec]:	180
Scanbreite; Scanmodus:	1°; $\omega$ -Scans
Gemessene Reflexe:	1537
Unabhängige Reflexe:	156

**Tab. 4.20:** Kristallographische Daten und Meßparameter von 1T(2H)-SnSe<sub>2</sub>

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{(eq)} [\text{\AA}^2]$	occ.
Sn1	0	0	0	0.0164(3)	1/12
Se1	1/3	2/3	0.2558(2)	0.0154(3)	1/6

**Tab. 4.21:** Fraktionelle Koordinaten und Besetzungsfaktoren von 1T(2H)-SnSe<sub>2</sub>;  $U_{eq} = 1/3$  der Spur des orthogonalisierten **U** Tensors.

Atom	$U_{11}$	$U_{22}$	$U_{33}$	$U_{23}$	$U_{13}$	$U_{12}$
Sn1	0.0116(4)	0.0116(4)	0.0261(6)	0	0	0.0058(2)
Se1	0.0140(4)	0.0140(4)	0.0181(5)	0	0	0.0070(2)

**Tab. 4.22:** Anisotrope Auslenkungsparameter von 1T(2H)-SnSe<sub>2</sub>

Atom	Atom	Atom/Distance [ $\text{\AA}$ ]	Angle [ $^\circ$ ]
Sn1	Se1	2.7018(10)	
Se1	Sn1	Se1	89.66(2)
Se1	Sn1	Se1	180.00
Se1	Sn1	Se1	90.34(2)

**Tab. 4.23:** Ausgewählte Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] von 1T(2H)-SnSe<sub>2</sub>.

#### 4.8.3 Herstellung und Röntgenstrukturanalyse von 9R(18R)-SnSe<sub>2</sub>

**Kristallzucht.** Einkristalle von 9R(18R)-SnSe<sub>2</sub> wurden aus stöchiometrischen Anteilen der reinen Elemente mit Hilfe von Jod-Gasphasentransportreaktionen hergestellt. Das abgewogene Pulver (356.13 mg Zinn (3 mmol) und 473.76 mg Selen (6mmol)) wurde mit 30 mg Jod (ca. 5 mg/cm<sup>3</sup> pro Ampullenvolumen) in eine Quarzampulle gegeben, evakuiert und abgeschmolzen. Die Länge der Ampulle betrug 15 cm. Der Transport fand in einem Röhrenofen statt, wobei sich die Reaktionszone bei 550° C, die Kristallwachstumszone bei 500° C befand, die Dauer der Transportreaktion betrug 65 Tage. Die eingesetzten Edukte wurden von der Reaktionszone (550°C) zur Kristallwachstumszone (500°C) nahezu vollständig transportiert. Die Kristalle wurden als schwarze metallisch glänzende Plättchen erhalten. Die Verbindung wurde mittels ICP-OES-Analyse untersucht und unter Normierung auf Zinn

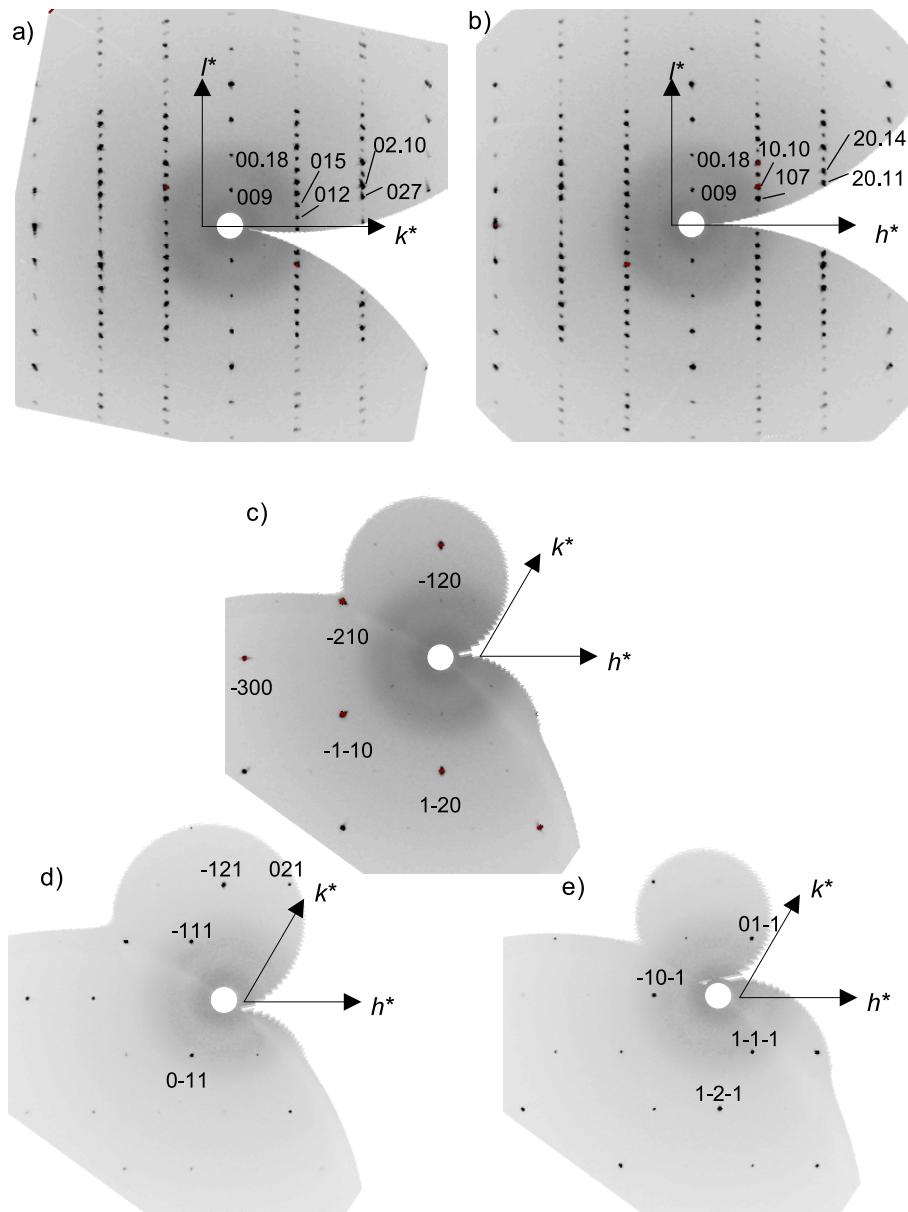
eine Stöchiometrie von  $\text{SnSe}_{1.96}$  gefunden (SA419).

**Datensammlung.** Ein schwarzes Plättchen von 9R(18R)- $\text{SnSe}_2$  mit der Größe  $0.02 \times 0.12 \times 0.21$  mm wurde ausgewählt und in einer Glaskapillare auf einem STOE IPDS II 2-Kreis-Diffraktometer aufgebracht. Alle Voruntersuchungen sowie die finale Datensammlung erfolgten mit  $\text{MoK}_\alpha$  Strahlung ( $\lambda=0.71073$  Å) einer mit 50 kV und 35 mA betriebenen Röntgenröhre mit Graphitmonochromator. Intensitäten wurden unter Verwendung eines Image-Plate-Detektors mit einem Detektor-zu-Probe-Abstand von 120 mm und  $1^\circ$   $\omega$ -Scans aufgenommen. Es wurden insgesamt 180 Bilder mit einer Belichtungszeit von 180 sec. pro Bild aufgenommen. Schichten aus der Rekonstruktion des reziproken Raumes sind in Abbildung 4.11 dargestellt.

**Datenreduktion.** Die kristallographischen Parameter sind Tabelle 4.24 zu entnehmen. Eine erste Orientierungsmatrix wurde mit den vorhandenen 180 Bildern bestimmt und im Anschluß an die Integration verfeinert. Zellbestimmung, -verfeinerung und Datenreduktion wurden mit dem STOE Programmpaket durchgeführt [241]. Die Raumgruppe  $R\bar{3}m$  wurde anhand der Beugungsbedingungen  $hkil$ :  $-h+k+l = 3n$ ,  $hki0$ :  $-h+k = 3n$ ,  $hh(-2h)l$ :  $l = 3n$ ,  $h-h0l$ :  $h+l = 3n$ ,  $000l$ :  $l = 3n$  und  $h-h00$ :  $h = 3n$  bestimmt. Anschließend wurde mit Hilfe des Programms SORTAV [229] eine empirische Absorptionskorrektur vorgenommen ( $T_{\min}=0.117$ ,  $T_{\max}=0.670$ ) und äquivalente Reflexe gemittelt. Es wurden 1587 Reflexe mit einem internen Mittelungswert von  $R_{\text{int}}(F^2) = 0.1050$  zu 249 unabhängigen Reflexen gemittelt. Die Strukturlösung wurde mit direkten Methoden unter Verwendung des Programms SIR92 [230] durchgeführt. Die gefundenen Atomlagen wurden mittels Least-Square-Verfahren basierend auf  $F^2$  verfeinert, wobei fehlende Atomlagen durch Differenz-Fouriersynthesen mit SHELXL [221] bestimmt wurden. Dabei wurden für alle Schweratome die Atompositionen und anisotropen Auslenkungsparameter frei verfeinert. Die Verfeinerung konvergierte mit  $R_1 = 0.0723$ ,  $wR_2 = 0.1516$  und  $GooF = 1.127$  für 249 Reflexe und 15 Parametern ( $R_1 = 0.0533$ ,  $wR_2 = 0.1388$  für  $F_o > 4\sigma F_o$ ). Die Werte der minimalen und maximalen Restelektronendichten betragen  $-2.145/2.779$  e/Å<sup>3</sup>. Abbildung 3.13 zeigt die zwei unabhängigen Zinn-Atome mit ihrer oktaedrischen Koordinationssphäre aus Selen-Atomen. In den folgenden Tabellen



sind die Atomkoordinaten, Besetzungsfaktoren, anisotropen Auslenkungsparameter, sowie Bindungswinkel- und -abstände angegeben. Die grafischen Darstellungen der Kristallstrukturen wurden mit dem Programm DIAMOND [242–244] erstellt.



**Abb. 4.11:** Reziproke Ebenen rekonstruiert aus den Beugungsbildern der Messung von 9R(18R)-SnSe<sub>2</sub> (Raumgruppe  $R\bar{3}m$ ): a)  $0kl$ -Ebene, b)  $h0l$ -Ebene, c)  $hk0$ -Ebene, d)  $hk1$ -Ebene und e)  $hk-1$ -Ebene.

Kristallparameter	
Empirische Formel:	SnSe <sub>2</sub>
Probennummer	SA419
Formelgewicht [a.m.u.]:	276.63
Kristallform und -farbe:	Plättchen, schwarz metallisch
Kristalldimensionen [mm]:	0.02 x 0.12 x 0.21
Kristallsystem:	trigonal
Raumgruppe:	$R\bar{3}m$ (Int. Tab. Nr. 166)
$a$ [Å]:	3.8130(11)
$c$ [Å]:	55.26(2)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]:	695.8(4)
Z:	9
$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]:	5.942
$F(000)$ :	1062
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]:	31.466
Meßparameter	
Gerät:	Zweikreis-Diffraktometer (STOE IPDS II)
$\lambda$ [Å]:	0.71073
Temperatur [K]:	293
Scanzeit [sec]:	180
Scanbreite; Scanmodus:	1°; $\omega$ -Scans
Gemessene Reflexe:	1587
Unabhängige Reflexe:	249
Auflösungsbereich:	$\theta_{\min}$ 2.21°, $\theta_{\max}$ 26.76°

**Tab. 4.24:** Kristallographische Daten und Meßparameter von 9R(18R)-SnSe<sub>2</sub>

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{\text{eq}} [\text{\AA}^2]$	occ.
Sn1	0	0	0	0.0220	1/12
Sn2	1/3	2/3	0.11125	0.0208	1/6
Se3	1/3	2/3	0.02844	0.0231	1/6
Se4	1	1	0.13966	0.0215	1/6
Se5	-1/3	1/3	0.08282	0.0202	1/6

**Tab. 4.25:** Fraktionelle Koordinaten und Besetzungsfaktoren von 9R(18R)-SnSe<sub>2</sub>;  $U_{\text{eq}} = 1/3$  der Spur des orthogonalisierten **U** Tensors.

Atom	Atom	Atom/Distance [ $\text{\AA}$ ]	Angle [ $^\circ$ ]
Sn1	Se3	2.7049(16)	
Se3	Sn1	Se3 <i>a</i>	89.63(4)
Se3	Sn1	Se3 <i>e</i>	180.00(5)
Se3	Sn1	Se3 <i>c</i>	90.37(4)
Sn2	Se4	2.7039(19)	
Sn2	Se5	2.7045(19)	
Se4	Sn2	Se5	180.00(8)
Se4	Sn2	Se5 <i>h</i>	90.34(4)
Se4	Sn2	Se4 <i>f</i>	89.67(6)
Se5	Sn2	Se5 <i>h</i>	89.65(6)

**Tab. 4.26:** Ausgewählte Bindungsabstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] von 9R(18R)-SnSe<sub>2</sub>; *a*: -1+x, -1+y, *z*; *b*: *x*, -1+y, *z*; *c*: 1+x-y, 1-y, -*z*; *d*: *x*-y, 1-y, -*z*; *e*: *x*-y, -y, -*z*; *f*: -1+x, -1+y, *z*; *g*: -1+x, *y*, *z*; *h*: 1+x, 1+y, *z*; *i*: 1+x, *y*, *z*.

## 4.9 Zinndiselenid interkaliert mit Cobaltocen

### 4.9.1 Allgemeine Präparationsparameter

Synthese und Präparation der interkalierten Proben fanden unter Argonatmosphäre in der Handschuhbox statt. Die Lösungsmittel Acetonitril und *p*-Xylol wurden mit Hilfe eines Molekularsiebes getrocknet. Das zur Interkalation verwendete Cobaltocen wurde mittels SQUID Messungen auf den Oxidationszustand ( $\text{Co}^{\text{II}}$ ,  $d^7$ ) hin untersucht. Für die Interkalationen wurden die Wirtsgitter mit Lösungsmittel und  $\text{CoCp}_2$  versetzt und eine definierte Zeit bei verschiedenen Temperaturen in einem Heizblock ohne zu Rühren stehengelassen. Bei der Interkalation wurden etwa 100 mg des Wirtsgitters in Form von unterschiedlich großen Kristallen mit der gleichen Menge an Cobaltocen in ein Schraubdeckelglas gegeben und anschließend mit 4 ml Lösungsmittel versetzt. Nach Beendigung der Interkalation wurden die Kristalle dreimal mit je 5 ml Lösungsmittel gewaschen. Das jeweils für die Interkalation verwendete Lösungsmittel wurde auch zum Waschen der Proben verwendet. Die Waschlösung war nach dem letzten Schritt farblos, so konnte gesichert werden, dass kein nicht interkaliertes überschüssiges Cobaltocen auf der Oberfläche der Kristalle zurückblieb und die anschließend durchgeführten Analysen einen überhöhten Cobaltocengehalt lieferten. Die Ansätze mit Acetonitril wurden bei einer Temperatur von 65°C durchgeführt, die mit *p*-Xylol bei einer Temperatur von 135°C. Alle Verbindungen wurden mittels ICP-OES-Analyse auf ihren Zinn-, Selen- und Cobaltgehalt untersucht und auf Zinn normiert.

### 4.9.2 Probensysteme

#### **9R(18R)-SnSe<sub>2</sub>(CoCp<sub>2</sub>)<sub>0.1</sub>**

**Interkalation.** Zur Interkalation wurden 85 mg  $\cong$  0.3 mmol des kristallinen Wirtsgitters 9R(18R)-SnSe<sub>2</sub> in eine Lösung aus 85 mg Cobaltocen in 4 ml Acetonitril gegeben. Die Reaktion fand bei 65° C in 21 Tagen statt. Nach der Interkalation wurde das Produkt dreimal mit je 5 ml Acetonitril gewaschen, so dass die Waschlösung farblos war. Die Verbindung wurde mittels ICP-OES-Analyse auf ihren Zinn-, Selen- und Cobaltgehalt untersucht und unter Normierung auf Zinn eine Stöchiometrie von  $\text{SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.1}$  gefunden.

**Datensammlung.** Ein schwarzes Plättchen von  $\text{SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.1}$  mit der Größe  $0.05 \times 0.15$

$\times 0.20$  mm wurde ausgewählt und in der Argonbox mit ApiezonN-Fett auf die Spitze einer Metallnadel aufgebracht. Die Metallnadel wurde anschließend auf einem Vierkreisdiffraktometer (Huber) montiert. Mit einem 4-K-Closed Cycle Heliumcryostat (Advanced Research Systems) wurde die Probe mit maximaler Kühlleistung auf 6.0(1) K abgekühlt. Alle Voruntersuchungen sowie die finale Datensammlung erfolgten mit  $\text{MoK}_\alpha$  Strahlung ( $\lambda=0.71073$  Å) einer mit 50 kV und 60 mA betriebenen Drehanode (Bruker Nonius FR591) mit Graphitmonochromator. Die Intensitäten wurden mit einem Detektor-zu-Probe-Abstand von 180 mm, einer Belichtungszeit von 180 sec. pro Bild und einer Scanbreite von  $0.5^\circ$  aufgenommen. Ein weiterer Datensatz wurde mit einem Detektor-zu-Probe-Abstand von 450 mm, einer Belichtungszeit von 180 sec. pro Bild und einer Scanbreite von  $0.5^\circ$  aufgenommen.

**Datenreduktion.** Es ergab sich eine Aufweitung der  $c$ -Achse von 55.26(2) Å (Zellparameter des 9R(18R)-SnSe<sub>2</sub> Wirtsgitters bei Raumtemperatur) auf 71.6 Å bei der interkalierten Spezies. Die vollständigen Zellparameter wurden mit  $a = 3.81$  Å,  $b = 3.81$  Å,  $c = 71.6$  Å,  $\alpha = 90^\circ$ ,  $\beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$  bestimmt. Eine Ermittlung der Raumgruppe, sowie eine Strukturbestimmung und eine Strukturverfeinerung erfolgen aufgrund der Reflexbreiten nicht.

Wirt	Probe	Polytyp	ICP	Interkalations- dauer [Wochen]	Lösungs- mittel	$T$ [°C]
SA384	SA470	9R(18R)	$\text{SnSe}_{1.95}\{\text{CoCp}_2\}_{0.10}$	3	$\text{CH}_3\text{CN}$	65
SA418	SA471	9R/1T(18R/2H)	$\text{SnSe}_{1.98}\{\text{CoCp}_2\}_{0.10}$	3	$\text{CH}_3\text{CN}$	65
SA419	SA472	9R(18R)	$\text{SnSe}_{1.99}\{\text{CoCp}_2\}_{0.10}$	3	$\text{CH}_3\text{CN}$	65
SA419	SA555	9R(18R)	$\text{SnSe}_{1.96}\{\text{CoCp}_2\}_{0.19}$	14	$p$ -Xylol	135
SA493	SA814	9R(18R)	$\text{SnSe}_{1.94}\{\text{CoCp}_2\}_{0.17}$	3	$\text{CH}_3\text{CN}$	65
SA493	SA815	9R(18R)	$\text{SnSe}_{1.98}\{\text{CoCp}_2\}_{0.21}$	13	$\text{CH}_3\text{CN}$	65
SA496	SA707	1T(2H)	$\text{SnSe}_{1.95}\{\text{CoCp}_2\}_{0.20}$	13	$\text{CH}_3\text{CN}$	65
SA496	SA725	1T(2H)	$\text{SnSe}_{2.14}\{\text{CoCp}_2\}_{0.26}$	17	$p$ -Xylol	135
SA496	SA812	1T(2H)	$\text{SnSe}_{1.96}\{\text{CoCp}_2\}_{0.19}$	3	$\text{CH}_3\text{CN}$	65
SA496	SA813	1T(2H)	$\text{SnSe}_{1.98}\{\text{CoCp}_2\}_{0.25}$	13	$\text{CH}_3\text{CN}$	65

**Tab. 4.27:** Auflistung der Versuchsansätze mit den verwendeten Syntheseparametern.



## 5 Zusammenfassung

Die von R. F. W. Bader entwickelte Theorie der „Atome in Molekülen“ [7] ist die heutzutage wohl am häufigsten verwendete Methode zur quantitativen Interpretation der Elektronendichte. So liefert die topologische Analyse der totalen Elektronendichte  $\rho(\vec{r})$  auch Informationen über lokale Ladungskonzentrationen in der Valenzschale von Atomen. Lokale Ladungskonzentrationen lassen sich dazu nutzen, um Bindungsverhältnisse in Molekül und Festkörper zu beschreiben, da sich aus dem Polarisationsmuster eines Atoms auf dessen Art der Wechselwirkung zu Nachbaratomen schließen lässt. Dieses Konzept der Interpretation wurde im Rahmen dieser Dissertation dazu herangezogen, um die Bindungsverhältnisse in Übergangsmetallkomplexen mit  $\eta^2$ -gebundenen Liganden, wie Olefinen und Acetylenen, zu untersuchen. In der Literatur wird schon seit langem die Frage diskutiert, wann bei dieser Verbindungsklasse rein elektrostatische Wechselwirkungen vorliegen, wann es zusätzliche kovalente Anteile gibt und nach welchen Kriterien die Bindungsverhältnisse schließlich eingeordnet werden können.

Ansätze, die in der Literatur zur Klassifizierung der Bindungsverhältnisse vorgenommen wurden, interpretieren u.a. den Verlauf des Bindungspfades. Bei der Analyse der totalen Elektronendichte  $\rho(\vec{r})$  des Nickel-Olefin-Komplexes  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{dbpe}]$  **1** in Kapitel 2.4 zeigte sich allerdings, dass die Topologie des Bindungspfades und die erhaltenen kritischen Punkte in  $\rho(\vec{r})$  nur ein indirektes Maß für die Beurteilung der Bindungsverhältnisse in  $\text{M}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)$ -Komplexen darstellen. Es konnte gezeigt werden, dass der Verlauf des Bindungspfades sehr empfindlich auf Veränderungen der Ladungskonzentrationen (CCs) und Ladungsverarmungszonen (CDs) sowohl in der Valenzregion des Metalls als auch in der des Olefinliganden reagiert. Die Größe der am Metallzentrum und an den Ligand-Kohlenstoffatomen vorliegenden CCs und CDs sind dagegen direkt mit der Natur der zugrunde lie-

genden Wechselwirkung korreliert. Weiterhin wurden im Rahmen dieser Dissertation strukturell und elektronisch eng verwandte Strukturen wie  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_{10})(\text{dbpe})]$  **4** und  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_{10})(\text{dbpx})]$  **5** untersucht. Auch hier lassen sich Unterschiede in den jeweiligen elektronischen Strukturen nur anhand der Ladungskonzentrationen und Ladungsverarmungszonen an den Metallzentren identifizieren. Die Strukturierung der Valenzschale des Metallatoms beeinflusst das Ausmaß der Delokalisation von Bindungselektronen bei der Ausbildung einer agostischen Bindung und diese Strukturierung wird allgemein durch die Liganden beeinflusst. Da die untersuchten Olefin-Systeme Ausgangsverbindungen für das  $\beta$ -agostische Protonierungsprodukt dieser Komplexe darstellen, konnte anhand der CCs und CDs am Metallzentrum geklärt werden, welcher der Co-Liganden besser zur Stabilisierung der  $\beta$ -agostischen Protonierungsprodukte geeignet ist.

Die Bindungssituation in Übergangsmetall( $\eta^2$ -Acetylen)-Komplexen lässt sich ähnlich der in Übergangsmetall( $\eta^2$ -Olefin)-Komplexen beschreiben und auch hier galt zu klären, ob und in welchem Maß kovalente Bindungsanteile vorliegen. Mit Hilfe des experimentell zugänglichen Systems  $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)_2\}_4]$  **6** konnte erstmals anhand einer experimentellen Ladungsdichtestudie die bisher in der Literatur sehr kontrovers diskutierte Natur der Silber-Acetylen-Bindung näher untersucht werden. Durch die Verwendung eines schwach koordinierenden polyfluorierten Alkoxyaluminat-Anions war es möglich, einen homoleptischen Silber-Acetylen-Komplex zu erhalten, mittels dessen belegt werden konnte, dass die Wechselwirkung zwischen dem Silberatom und dem Acetylen-Liganden nicht auf rein elektrostatischen Interaktionen beruht. So konnte gezeigt werden, dass die Natur der Silber-Acetylen-Bindung trotz (i) T-förmigen Verlauf des Bindungspfad, (ii) einem positiven Wert von  $\nabla\rho(\vec{r})$  und (iii) einem lediglich geringfügig negativen Wert der Energiedichte am bindungskritischen Punkt zwischen Metall und Acetylen-Einheit (TCP) als partiell-kovalent angesehen werden kann. Lediglich die Betrachtung aller topologischen Parameter gemeinsam, lässt eine Beurteilung der Natur der Bindungssituation zu. Weiterhin ließ sich anhand geeigneter Referenz-Komplexe ( $[\text{K}(\text{C}_2\text{H}_2)]^+$  **13** und  $[\text{Rb}(\text{C}_2\text{H}_2)]^+$  **14**) belegen, dass die Polarisierung der Ladungsdichte am Silberatom in **6** nicht auf eine rein induktive Wechselwirkung der anisotropen Ladungsdichteverteilung des Acetylenliganden zurückzuführen



ren ist, sondern ebenfalls auf kovalenten Bindungsanteilen beruht. Durch den Vergleich des experimentell zugänglichen Systems **6** mit den  $3d^{10}$ - und  $4d^{10}$ -Modellsystemen  $[M(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)]^{(+)}$  ( $M = \text{Ni } \mathbf{9}, \text{Pd } \mathbf{10}, \text{Cu } \mathbf{11}, \text{Ag } \mathbf{12}$ ) konnte zudem eine Abstufung des kovalenten Bindungsanteils gefunden werden, der in der Reihenfolge  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)] > [\text{Pd}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)] > [\text{Cu}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)]^+ > [\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)]^+$  abnimmt. Anhand dieser systematischen Untersuchung lässt sich die gefundene Polarisierung am Zentralmetall als eine Observable zur Beschreibung der chemischen Bindung heranziehen. Diese topologische Analyse bietet damit den ersten experimentellen Einblick in die mikroskopischen Eigenschaften der Acetylenfixierung an Metalle der Elften Gruppe. Darüber hinaus zeigt sich, dass neue Acetylen-speichersysteme auf Basis von Münzmetallsalzen schwach koordinierender Anionen realisierbar sind, was aufgrund der Stabilität der  $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)][\text{A}]$ -Verbindung **6** in der kondensierten Phase gezeigt werden konnte [92, 93].

Die Ursachen für die Entstehung des Polarisationsmusters am Metallzentrum konnte im Anschluss anhand der Modell-Systeme mit  $d^{10}$ -Konfiguration  $[M(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_x)]^{(+)}$  ( $M = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Pd}, \text{Ag}; x = 2, 4$ ) geklärt werden. Hierfür wurde die totale Elektronendichte mittels der LCAO-Methode partitioniert, wobei die Untersuchung zeigt, dass die Beiträge einzelner Orbitale für die auftretenden Polarisationsmuster entscheidend sind. Bei den verwendeten Modellverbindungen wurde eine ungewöhnliche Feinstrukturierung - eine Aufspaltung der CCs in  $xz$ -Richtung - im Polarisationsmuster gefunden, die bei den Komplexen mit zusätzlichem chelatisierenden Co-Liganden nicht zu finden ist. Mit Hilfe der Partitionierung der totalen Elektronendichte an dem Olefin-Modellsystem  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)]$  **15** konnte diese Aufspaltung einem nichtbindenden metallzentrierten  $d_{xz}$ -artigen Molekülorbital zugeordnet werden. Anschließend wurden auch die Acetylen-Modellsysteme untersucht. Im Gegensatz zu den Olefinkomplexen sind hier die beiden bindenden und antibindenden  $\pi_{\perp}$  Molekülorbitale für die Aufspaltung der axialen Ladungskonzentrationen in  $xz$ -Richtung entscheidend. Bei der Modellverbindung  $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)]^+$  **12** ist dagegen eine Aufspaltung der zum Liganden gerichteten CC nicht zu finden, was auf das Vorliegen anderer Bindungsverhältnisse im Vergleich zu den Ni-, Pd-, und  $\text{Cu}^+$ -Acetylen-Komplexen hinweist. Im Rahmen dieser Arbeit konnte ein qualitatives Bild der Entstehung der Feinstrukturierung von  $L(\vec{r})$  erstellt

werden und gezeigt werden, dass sich aufgrund des Polarisierungsmusters am Zentralmetall Rückschlüsse auf Orbitalbesetzungen und deren Natur ziehen lassen.

Im ersten Teil dieser Dissertation konnte über hochauflösende Röntgenbeugungsexperimente und eine detaillierte Analyse der totalen Elektronendichte Aussagen über die Bindungsverhältnisse in Übergangsmetallkomplexen mit  $\eta^2$ -gebundenen Liganden erstellt werden. Der zweite und zentrale Teil dieser Dissertation beschäftigt sich mit dem Hybridmaterial  $\text{SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_x$ , das aufgrund seiner vielfältigen interessanten physikalischen Eigenschaften von großem wissenschaftlichen Interesse ist. Hier standen jedoch nicht die elektronische Struktur des  $\pi$ -Komplexes Cobaltocen  $\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  im Vordergrund, sondern die physikalischen Eigenschaften des Hybridmaterials, wie die beobachtete Koexistenz von Magnetismus und Supraleitung [213, 214]. Zu bemerken ist hierbei, dass das halbleitende Dichalkogenid  $\text{SnSe}_2$  erst durch die Interkalation mit Cobaltocen supraleitend wird [22]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Wirtsgitter  $\text{SnSe}_2$ , der Gast  $\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  und auch das interkalierte System  $\text{SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_x$  strukturell untersucht. Die Wirtsgitter konnten phasenrein und einkristallin hergestellt werden und anschließend hinsichtlich ihrer Polytypie untersucht werden, da viele zweidimensionale Schichtverbindungen, so auch das hier für die Interkalation verwendete Wirtsgitter  $\text{SnSe}_2$ , das Phänomen der Polytypie zeigen. In der Literatur wurden bereits einige Polytypen, wie z.B. die 2H- und die 18R-Modifikation dieser Verbindung beschrieben [134]. Auffallend war hierbei, dass die Strukturbeschreibung und die verwendete Notation des 2H-Polytyps im Widerspruch stehen. Es konnte gezeigt werden, dass die in der Literatur als 2H Phase beschriebene Struktur aufgrund ihrer strukturellen Merkmale, wie der trigonal-antiprismatischen Koordination des Metallatoms und des Vorliegens nur eines vollständigen Schichtpaketes innerhalb einer Elementarzelle, der 1T-Modifikation zugeordnet werden kann. Weiterhin wurde im Rahmen dieser Dissertation die in der Literatur als 18R-Modifikation bekannte Phase hergestellt und ebenfalls anhand von Einkristallen untersucht. Auf Grundlage hier durchgeführten strukturellen Untersuchung und in Anlehnung an die in der Literatur bekannten rhomboedrischen Polytypen von  $\text{CdCl}_2$  und  $\text{MoS}_2$  lässt sich diese Modifikation von  $\text{SnSe}_2$  nicht als 18R sondern als 9R Phase bezeichnen.

---

Anschließend wurden die verschiedenen polytypen Phasen von  $\text{SnSe}_2$  gezielt interkaliert und ebenfalls eine strukturelle Untersuchung der dabei gebildeten Hybridmaterialien  $\text{SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_x$  vorgenommen. Es konnte gezeigt werden, dass die Interkalation von Cobaltocen in die Schichten des Wirtsgitters eine Aufweitung der  $c$ -Achse von ca.  $5.43 \text{ \AA}$  pro interkalierter Schicht verursacht. In Abhängigkeit der vorliegenden *stage orders*  $n$  findet sich damit eine Gesamtaufweitung der  $c$ -Achse der Wirtsgitter um  $n \times 5.43 \text{ \AA}$ . In dem Hybridmaterial  $1\text{T}(2\text{H})\text{-SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.25}$  zeigen Strukturuntersuchungen sowohl eine Aufweitung der  $c$ -Achse auf  $11.56 \text{ \AA}$  als auch auf  $17.72 \text{ \AA}$ . Es liegen in dem System beide Interkalationsvarianten gleichzeitig vor, da ein Übergang von Stage 2 nach Stage 1 stattfindet. Anhand der räumlichen Ausdehnung des Gastmoleküls lässt sich ein maximaler Interkalationsgrad von  $\text{SnSe}_2$  ermitteln und damit auch die Grenzstöchiometrien, in denen die unterschiedlichen *stage orders* vorliegen können. Damit konnte das von N. Daumas und A. Hérlod [166] aufgestellte Modell der Inselbildung der Gäste in den Schichten des Wirtes unterstützt werden. Aufgrund der Tatsache, dass der Gast in jeder Schicht des Wirtes vorhanden ist, aber die jeweiligen Schichten nicht vollständig aufgefüllt sind, werden unterschiedliche *stage orders* in verschiedenen Domänen des Wirtsgitters gebildet. Weiterhin wurde ein  $9\text{R}(18\text{R})\text{-SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_{0.10}$ -Kristall mittels Einkristalldiffraktometrie bei einer Temperatur von  $6\text{K}$  untersucht. Aufgrund des Interkalationsgrades und der für  $\text{SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_x$ -Verbindungen ermittelten Grenzstöchiometrien lässt sich nun bestimmen, dass das System in einer Stage 3 Interkalationsvariante vorliegt. Die Indizierung der Reflexe ergibt eine Aufweitung der Schichten entlang der  $c$ -Richtung von  $55.26 \text{ \AA}$  des  $9\text{R}$ -Wirtsgitters auf  $71.6 \text{ \AA}$  der interkalierten Spezies. Die Gesamtaufweitung von  $16.34 \text{ \AA}$  unterstützt die Annahme, dass eine Stage 3 Interkalationsvariante in dem untersuchten Hybridmaterial vorliegt. Im Rahmen dieser Dissertation konnte im Gegensatz zu den bisherigen Annahmen [163] gezeigt werden, dass unterschiedliche Stage Orders in den  $\text{SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_x$ -Verbindungen vorliegen können.

$\text{SnSe}_2$  zählt zu den n-Halbleitern und zeigt in Abhängigkeit der polytypen Phase unterschiedliche Bandlücken [133]. Erst durch die Interkalation mit Cobaltocen wird das nun entstandene Hybridmaterial supraleitend. Das Donormolekül Cobaltocen weist selbst bereits ein interessantes Tieftemperaturverhalten auf, das in der Literatur als dynamischer

Jahn-Teller-Effekt diskutiert wird [183, 184]. Aus diesem Grund wurde das Donormolekül bei tiefen Temperaturen mit unterschiedlichen Beugungsmethoden untersucht. Anhand einer Tieftemperatur-Röntgenstudie bei 11 K und einer Neutronenbeugungsstudie bei 1.7 K konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass  $\text{Co}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2$  einen strukturellen Unordnungs/Ordnungs-Übergang vollzieht, aus dem zwei kristallographisch unabhängige Moleküle mit einer nahezu idealen ekliptischen Konformation der Cyclopentadienyl-Ringe resultieren.

Anhand der im Rahmen dieser Dissertation phasenrein hergestellten und gezielt interkalierten  $\text{SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_x$ -Verbindungen konnte erstmals dargelegt werden, dass die supraleitende Übergangstemperatur nicht nur vom Interkalationsgrad sondern auch von der Polytypie des Wirtsgitters abhängt [213, 214]. Hier zeigt sich, wie signifikant die Bestimmung der polytypen Phase der Wirtsgitter ist. Das  $\text{SnSe}_2$ -Schichtsystem eignet sich daher als ein ideales Benchmarksystem für die Erforschung quasi-zweidimensionaler Supraleitung, die parallel in dieser Arbeitsgruppe im Rahmen einer Dissertationsarbeit von R. Miller durchgeführt wurde. Durch die Interkalation können sowohl die Staging-Varianten als auch der Elektronenübertrag auf das Wirtsgitter gezielt variiert werden. Die physikalischen Eigenschaften in Interkalationsverbindungen können damit in zukünftigen Studien sowohl durch die Verwendung verschiedener Donor-Moleküle, als auch durch die Synthese unterschiedlicher Staging-Varianten systematisch verändert werden.

## A Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

ADP	atomarer Auslenkungsparameter (engl.: anisotropic displacement parameter)
AIM	Atome in Molekülen (engl.: atoms in molecules)
BCC	bindende Ladungskonzentration (engl.: bonding charge concentration)
BCP	bindungskritischer Punkt (engl.: bond critical point)
BP	Bindungspfad
CC	Ladungskonzentration (engl.: charge concentration)
CD	Ladungsverarmung (engl.: charge depletion)
Cg	Ringschwerpunkt (engl.: center of gravity)
Cp	Cyclopentadienyl-Anion
CSD	Cambridge Structural Database
COD	1,5-Cyclooctadien
CVT	chemischer Gasphasentransport (engl.: chemical vapor transport)
dbpe	1,2-bis(di- <i>tert.</i> -butylphosphino)ethan
dbpx	1,2-bis(di- <i>tert.</i> -butylphosphinomethyl)benzol
DCD-Modell	Dewar-Chatt-Duncanson-Modell
DFT	Dichtefunktionaltheorie
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscope
EZ	Elementarzelle
FRMII	Forschungsneutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz München
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (engl.: highest occupied molecular orbital)
IAM	Modell unabhängiger Atome (engl.: independent atom model)
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IPDS II	Imaging Plate Detector System

LCAO	Linearkombination von Atomorbitalen (engl.: linear combination of atomic orbitals)
MO	Molekülorbital
NMR	magnetische Kernresonanzspektroskopie
<i>p</i> -Xylol	<i>para</i> -Xylol
RCP	ringkritischer Punkt (engl.: ring critical point)
RESI	Reciprocal Space Investigator
RT	Raumtemperatur
TCP	bei Vorliegen eines T-förmigen Bindungspfades wird der $M-(C_2H_2)-(3,-1)$ kritische Punkt als TCP gekennzeichnet
VE	Valenzelektronen
VSEPR	Modell der elektrostatischen Valenzelektronenpaar-Abstoßung (engl.: valence shell electron pair repulsion model)
WCA	schwach koordinierendes Anion (engl.: weakly coordinating anion)

## B Übersicht der Verbindungen

- 1  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{dbpe}]$  (dbpe = 1,2-bis(di-*tert.*-butylphosphino)ethan)
- 2  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)(\text{PH}_3)_2]$
- 3  $[\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{dbpe}]^+$
- 4  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_{10})(\text{dbpe})]$
- 5  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_7\text{H}_{10})(\text{dbpx})]$  (dbpx = 1,2-bis(di-*tert.*-butylphosphinomethyl)benzol)
- 6  $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)_2\}_4]$
- 7  $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)_3][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$
- 8  $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)_4][\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]$
- 9  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)]$
- 10  $[\text{Pd}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)]$
- 11  $[\text{Cu}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)]^+$
- 12  $[\text{Ag}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_2)]^+$
- 13  $[\text{K}(\text{C}_2\text{H}_2)]^+$
- 14  $[\text{Rb}(\text{C}_2\text{H}_2)]^+$
- 15  $[\text{Ni}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)]$





## C Literaturverzeichnis

- [1] Knipping, P. *Naturwissenschaften* **1920**, 8, 965 - 968.
- [2] von Laue, M. *Naturwissenschaften* **1920**, 8, 968 - 971.
- [3] Friedrich, W.; Knipping, P.; von Laue, M. *Naturwissenschaften* **1952**, 39, 361 - 372.
- [4] Anwander, R.; Herrmann, W. A. *Chem. Unserer Zeit* **1995**, 29, 241 - 248.
- [5] Hansen, N. K.; Coppens, P. *Acta Crystallogr., Sect. A* **1978**, 34, 909 - 921.
- [6] Stewart, R. F. J. *Chem. Phys.* **1970**, 53, 205 - 213.
- [7] Bader, R. F. W. *Atoms in molecules - A quantum theory*; Clarendon Press, Oxford, **1990**.
- [8] Scherer, W.; Sirsch, P.; Shorokhov, D.; Tafipolsky, M.; McGrady, G. S.; Gullo, E. *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 6057 - 6070.
- [9] Scherer, W.; McGrady, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, 43, 1782 - 1806.
- [10] Macchi, P.; Proserpio, D. M.; Sironi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1447 - 1455.
- [11] Dewar, M. J. S. *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1951**, 18, C71 - C79.
- [12] Chatt, J.; Duncanson, L. A. *J. Chem. Soc.* **1953**, 2939 - 2947.
- [13] Krossing, I.; Reisinger, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 5725 - 5728.
- [14] Krossing, I.; Raabe, I. *Angew. Chem.* **2004**, 116, 2116 - 2142.
- [15] Wegner, G. *Angew. Chem.* **1981**, 93, 352 - 371.
- [16] Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578 - 580.

- [17] Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098 – 1101.
- [18] Matsuda, R.; Kitaura, R.; Kitagawa, S.; Kubota, Y.; Belosludov, R. V.; Kobayashi, T. C.; Sakamoto, H.; Chiba, T.; Takata, M.; Kawazoe, Y.; Mita, Y. *Nature* **2005**, *436*, 238 - 241.
- [19] Dantes de Morais, T.; Chaput, F.; Lahlil, K.; Boilot, J. P. *Adv. Mater.* **1999**, *11*, 107 - 112.
- [20] Gamble, F. R.; DiSalvo, F. J.; Klemm, R. A.; Geballe, T. H. *Science* **1970**, *168*, 568 - 570.
- [21] Gamble, F. R.; Osiecki, J. H.; Cais, M.; Pisharody, R.; DiSalvo, F. J.; Geballe, T. H. *Science* **1971**, *174*, 493 - 497.
- [22] Formstone, C. A.; FitzGerald, E. T.; O'Hare, D.; Cox, P. A.; Kurmoo, M.; Hodby, J. W.; Lillicrap, D.; Goss-Custard, M. J. *Chem. Soc., Chem. Com.* **1990**, 501 - 503.
- [23] Wilson, J. A.; DiSalvo, F. J.; Mahajan, S. *Advances in Physics* **1975**, *24*, 117 - 201.
- [24] Friend, R. H.; Yoffe, A. D. *Advances in Physics* **1987**, *36*, 1 - 94.
- [25] Grey, C.; Evans, J. S. O.; O'Hare, D.; Heyes, S. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1380 - 1382.
- [26] O'Hare, D.; Evans, J. S. O.; Wiseman, P. J.; Prout, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1991**, *30*, 1156 - 1158.
- [27] Wong, H. V.; Evans, J. S. O.; Barlow, S.; Mason, S. J.; O'Hare, D. *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5515 - 5521.
- [28] Ibarz, A.; Ruiz, E.; Alvarez, S. J. *Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1893 - 1900.
- [29] Ibarz, A.; Ruiz, E.; Alvarez, S. *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 3422 - 3428.
- [30] Ibarz, A.; Ruiz, E.; Alvarez, S. J. *Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 1463 - 1467.
- [31] O'Hare, D.; Wong, H.; Hazell, S.; Hodby, J. W. *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 658 - 660.
- [32] O'Hare, D. *Chem. Soc. Rev.* **1992**, *21*, 121 - 126.

- [33] Massa, W. *Kristallstrukturbestimmung*; B. G. Teubner Verlag, Stuttgart, 4. überarbeitete Auflage, **2005**.
- [34] Krischner, H. *Röntgenfeinstrukturanalyse*; Vieweg Verlag, Braunschweig, 4. Auflage, **1990**.
- [35] Meserschmidt, M.; Meyer, M.; Luger, P. J. *Appl. Cryst* **2003**, *36*, 1452 - 1454.
- [36] Coppens, P. *X-Ray Charge Densities and Chemical Bonding*; Oxford University Press, New York, 1. Auflage, **1997**.
- [37] Clementi, E.; Raimondi, D. L. *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 2686 - 2689.
- [38] Clementi, E.; Roetti, C. *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **1974**, *14*, 177 - 478.
- [39] Su, Z.; Coppens, P. *Acta Crystallogr., Sect. A* **1998**, *54*, 646 - 652.
- [40] Macchi, P.; Coppens, P. *Acta Crystallogr., Sect. A* **2001**, *57*, 656 - 662.
- [41] Johnson, C. K. *ACA Abstracts, Ser. 2* **1992**, *29*, 105.
- [42] Bader, R. F. W.; Slee, T. S.; Cremer, D.; Kraka, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5061 - 5068.
- [43] Koritzanszky, T. S.; Coppens, P. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 1583 - 1627.
- [44] Cremer, D.; Kraka, E. *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 612 - 614.
- [45] Macchi, P.; Proserpio, D. M.; Sironi, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13429 - 13435.
- [46] Eickerling, G.; Mastalerz, R.; Herz, V.; Scherer, W.; Himmel, H.-J.; Reiher, M. *J. Chem. Theory Comput.* **2007**, *3*, 2182 - 2197.
- [47] Hebben, N.; Himmel, H.-J.; Eickerling, G.; Herrmann, C.; Reiher, M.; Herz, V.; Presnitz, M.; Scherer, W. *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 10078 - 10087.
- [48] Eickerling, G.; Reiher, M. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 286 - 296.
- [49] Kohout, M.; Savin, A.; Preuss, H. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 1928 - 1942.

- [50] Kohout, M.; Wagner, E. R.; Grin, Y. *Int. J. Quantum Chem.* **2006**, *106*, 1499 - 1507.
- [51] Bader, R. F. W.; MacDougall, P. J.; Lau, C. D. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1594 - 1605.
- [52] Bader, R. F. W.; Essen, H. *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 1943 - 1960.
- [53] Bader, R. F.; Gillespie, R. J.; Martin, F. *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *290*, 488 - 494.
- [54] Elschenbroich, C. *Organometallchemie*; B. G. Teubner Verlag, Wiesbaden, **2003**.
- [55] Kauffman, G. B.; Kauffman, L. M. *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2222 - 2223.
- [56] Kealy, T. J.; Pauson, P. L. *Nature* **1951**, *168*, 1039 - 1040.
- [57] Miller, S. A.; Tebboth, J. A. *J. Chem. Soc.* **1952**, 632 - 635.
- [58] Riedel, E. *Moderne Anorganische Chemie*; Walter de Gruyter Verlag, Berlin 1.Auflage, **1999**.
- [59] Schade, C.; Schleyer, P. V. *Adv. Organomet. Chem.* **1987**, *27*, 169 - 278.
- [60] Weiss, E. *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1565 - 1587.
- [61] Jutzi, P. *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *26*, 217 - 295.
- [62] Werner, H. *Chem. Unserer Zeit* **1969**, *3*, 152 - 158.
- [63] Ziegler, K.; Holzkamp, E.; Breil, H.; Martin, H. *Angew. Chem.* **1955**, *67*, 541 - 547.
- [64] Natta, G.; Pasquon, I. *Adv. Catal.* **1959**, *11*, 1 - 66.
- [65] Natta, G.; Pasquon, I.; Zambelli, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1488 - 1490.
- [66] Heck, R. F.; Nolley, J. P. *J. Org. Chem.* **1972**, *37*, 2320 - 2322.
- [67] Crabtree, R. H.; Hamilton, D. G. *Adv. Organomet. Chem.* **1988**, *28*, 299 - 338.
- [68] Crabtree, R. H. *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 828 - 845.
- [69] Schneider, J. J. *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1132 - 1139.

- [70] Hall, C.; Perutz, R. N. *Chem Rev.* **1996**, 96, 3125 - 3146.
- [71] Crabtree, R. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 2437 - 2450.
- [72] Labinger, J. A.; Bercaw, J. E. *Nature* **2002**, 417, 507 - 514.
- [73] Bent, H. A. *Chem. Rev.* **1961**, 61, 275 - 311.
- [74] Bennett, M. A. *Chem. Rev.* **1962**, 62, 611 - 652.
- [75] Guy, R. G.; Shaw, B. L. *Adv. Inorg. Chem.* **1962**, 4, 77 - 131.
- [76] Pettit, L. D.; Barnes, D. S. *Fortschr. Chem. Forsch.* **1972**, 28, 85 - 139.
- [77] Frenking, G.; Fröhlich, N. *Chem. Rev.* **2000**, 100, 717 - 774.
- [78] Scherer, W.; Eickerling, G.; Shorokhov, D.; Gullo, E.; McGrady, G. S.; Sirsch, P. *New J. Chem.* **2006**, 30, 309 - 312.
- [79] Böhme, M.; Wagener, T.; Frenking, G. *J. Organomet. Chem.* **1996**, 520, 31 - 43.
- [80] Pidun, U.; Frenking, G. *Organometallics* **1995**, 14, 5325 - 5336.
- [81] Frenking, G.; Pidun, U. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 1653 - 1662.
- [82] Uddin, J.; Dapprich, S.; Frenking, G. *Organometallics* **1999**, 18, 457 - 465.
- [83] Eickerling, G. *Über die Natur ligandeninduzierter Ladungskonzentrationen in Molekül- und Festkörperverbindungen*, Dissertation, Universität Augsburg, **2006**.
- [84] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648 - 5652.
- [85] Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785 - 789.
- [86] Frisch, M. J. *et al.* "Gaussian 03 Revision B.03", Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2004**.
- [87] McLean, A. D.; Chandler, G. S. *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 5639 - 5648.
- [88] Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1980**, 72, 650 - 654.
- [89] Conroy-Lewis, F. M.; Mole, L.; Redhouse, A. D.; Litster, S. A.; Spencer, J. L. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 1601 - 1603.

- [90] Carr, N.; Mole, L.; Orpen, A. G.; Spencer, J. L. *Organometallics* **1991**, 10, 49 - 52.
- [91] Carr, N.; Mole, L.; Orpen, A. G.; Spencer, J. L. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 2653 - 2662.
- [92] Reisinger, A.; Trapp, N.; Krossing, I.; Altmannshofer, S.; Herz, V.; Presnitz, M.; Scherer, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 8295 - 8298.
- [93] Himmel, D.; Trapp, N.; Krossing, I.; Altmannshofer, S.; Herz, V.; Eickerling, G.; Scherer, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 7798 - 7801.
- [94] Krapp, A.; Frenking, G. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 7796 - 7797.
- [95] Miralles-Sabater, J.; Merchan, M.; Nebot-Gil, I.; Viruela-Martin, P. M. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 4853 - 4859.
- [96] Sodupe, M.; Bauschlicher, C. W. J. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 8640 - 8645.
- [97] Hertwig, R. H.; Koch, W.; Schröder, D.; Schwarz, H.; Hrušák, J.; Schwertfeger, P. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 12253 - 12260.
- [98] Nechaev, M. S.; Rayon, V. M.; Frenking, G. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 3134 - 3142.
- [99] King, R. B. *Inorg. Chem.* **1968**, 7, 1044 - 1046.
- [100] Fast, H.; Welsh, H. L. *J. Mol. Spectrosc.* **1972**, 41, 203 - 221.
- [101] National Institute of Standards and Technology, <http://www.nist.gov/>.
- [102] Petricek, V.; Dusek, M.; Palatinus, L. "JANA2000 The crystallographic computing system", Prag, **2000**.
- [103] LaJohn, L. A.; Christiansen, P. A.; Ross, R. B.; Atashroo, T.; Ermler, W. C. *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 2812 - 2824.
- [104] McMullan, R. K.; Kvick, A.; Popelier, P. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1992**, 48, 726 - 731.
- [105] Rohrmoser, B.; Eickerling, G.; Presnitz, M.; Scherer, W.; Eyert, V.; Hoffmann, R.-D.; Rodewald, U. C.; Vogt, C.; Pöttgen, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9356 - 9365.

- [106] Bader, R. F. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *73*, 2871 - 2883.
- [107] Matta, C. F.; Boyd, R. J. *The Quantum Theory of Atoms in Molecules*; Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [108] Smith, G. T.; Howard, J. A. K.; Wallis, J. D. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 4501 - 4507.
- [109] Becke, A. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098 - 3100.
- [110] Perdew, J. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822 - 8824.
- [111] van Lenthe, E.; Baerends, E.; Snijders, J. J. *Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597 - 4610.
- [112] van Lenthe, E.; Baerends, E.; Snijders, J. J. *Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9783 - 9792.
- [113] van Lenthe, E.; Ehlers, A.; Baerends, E. J. *Chem. Phys.* **1999**, *110*, 8943 - 8953.
- [114] ADF2007.01, SCM Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.
- [115] te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; van Gisbergen, S. J. A.; Fonseca Guerra, C.; Baerends, E. J.; Snijders, J. G.; Ziegler, T. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931 - 967.
- [116] Swart, M.; Bickelhaupt, F. M. *Int. J. Quantum Chem.* **2006**, *106*, 2536 - 2544.
- [117] Fonseca Guerra, C.; Snijders, J. G.; te Velde, G.; Baerends, E. J. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 391 - 403.
- [118] Herz, V. "Über die Natur der C-H-Aktivierung in späten Übergangsmetallkomplexen", Diplomarbeit, Universität Augsburg, **2007**.
- [119] Hurley, M. M.; Pacios, L. F.; Christiansen, P. A.; Ross, R. B.; Ermler, W. C. *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 6840 - 6853.
- [120] McGrady, G. S.; Haaland, A.; Verne, H. P.; Volden, H. V.; Downs, A. J.; Shorokhov, D.; Eickerling, G.; Scherer, W. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 4921 - 4934.
- [121] Schöllhorn, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1980**, *19*, 983 - 1003.

- [122] Mitscherlich, E. *Ann. Chim. Phys.* **1822**, 19, 350 – 419.
- [123] Shaffer, P. T. B. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1969**, 25, 477 - 488.
- [124] Yang, X. Y.; Shi, G. Y.; Meng, X. M.; Huang, H. L.; Wu, Y. K. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1999**, 55, 255 - 257.
- [125] Podberezskaya, N. V.; Magarill, S. A.; Pervukhina, N. V.; Borisov, S. V. *J. Struct. Chem.* **2001**, 42, 654 - 681.
- [126] Wilson, J. A.; Yoffe, A. D. *Advances in Physics* **1969**, 18, 193 - 335.
- [127] Ramsdell, L. R. *Am. Mineral.* **1947**, 32, 64 - 82.
- [128] Minagawa, T. *Phase Transitions* **1992**, 38, 127 - 220.
- [129] Bronsema, K.; de Boer, J. L.; Jellinek, F. Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 540, 15 - 17.
- [130] Partin, D. E.; O'Keeffe, M. *J. Solid State Chem.* **1991**, 95, 176 - 183.
- [131] Schoenfeld, B.; Huang, J.; Moss, S. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1983**, 39, 404 - 407.
- [132] Minagawa, T. *J. Phys. Soc. Japan* **1980**, 49, 2317 - 2318.
- [133] Acharya, S.; Srivastava, O. N. *J. Cryst. Growth* **1981**, 55, 395 - 397.
- [134] Palosz, B.; Gierlotka, S.; Levy, F. *Acta Crystallogr., Sect. C* **1985**, 41, 1404 - 1406.
- [135] Palosz, B.; Salje, E. *J. Appl. Cryst.* **1989**, 22, 622 - 623.
- [136] Palosz, B.; Steurer, W.; Schulz, H. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1990**, 46, 449 - 454.
- [137] Mitchell, R. S. *Nature* **1974**, 247, 537 - 538.
- [138] Doran, N. J. *Physica B+C* **1980**, 99, 227 - 237.
- [139] Canadell, E.; Jobic, S.; Brec, R.; Rouxel, J.; Whangbo, M. H. *J. Solid State Chem.* **1992**, 99, 189 - 199.
- [140] Aguiar, M. R.; Caram, R.; Oliveira, M. F.; Kiminami, C. S. *J. Mater. Sci.* **1999**, 34, 4607 - 4612.



- [141] Trifonova, E.; Yanchev, I. Y.; Manou, P.; Kambas, K.; Anagnostopoulos, A. N. *J. Mater. Sci.* **1996**, *31*, 3647 - 3649.
- [142] Domingo, G.; Itoga, R. S.; Kannewurf, C. R. *Phys. Rev.* **1966**, *143*, 536 - 541.
- [143] Evans, B. L.; Hazelwood, R. A. *Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D)* **1969**, *2*, 1507 - 1516.
- [144] Schäfer, H. *Chemische Transportreaktionen*; Verlag Chemie, Weinheim, **1962**.
- [145] Nitsche, R. *J. Phys. Chem. Solids* **1960**, *17*, 163 - 165.
- [146] Nitsche, R.; Bölsterli, H. U.; Lichtensteiger, M. *J. Phys. Chem. Solids* **1961**, *21*, 199 - 205.
- [147] Nitsche, R.; Wild, P. *J. Crystal Growth* **1968**, *3*, 153 - 158.
- [148] Greenaway, D. L.; Nitsche, R. *J. Phys. Chem. Solids* **1965**, *26*, 1445 - 1458.
- [149] Al-Alamy, F. A. S.; Balchin, A. A. *J. Cryst. Growth* **1977**, *38*, 221 - 232.
- [150] Gruehn, R.; Schweizer, H.-J. *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 80 - 93.
- [151] Mond, L.; Langer, C.; Quincke, F. *J. Chem. Soc.* **1890**, *57*, 749 - 753.
- [152] Mond, L. *J. Soc. Chem. Ind.* **1895**, *14*, 945 - 946.
- [153] Gruehn, R.; Glaum, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 692 - 716.
- [154] Bruce, D. W.; O'Hare, D. *Inorganic Materials*; John Wiley & Sons Ltd, 2nd Edition, **1996**.
- [155] Schafhäutl, C. *J. Prakt. Chem.* **1840**, *21*, 129 - 157.
- [156] Whittingham, M. S.; Jacobsen, A. L. *Intercalation Chemistry*; Academic Press, New York, **1982**.
- [157] Lévy, F. A. *Intercalated Layered Materials*; D. Reidel Publishing, Dordrecht, **1979**.
- [158] Schöllhorn, R. *Physica B+C* **1980**, *99*, 89 - 99.
- [159] Rouxel, J.; Tournoux, M.; Brec, R. *Soft Chemistry Routes to New Materials - Chimie Douce*; Trans Tech Publications, Switzerland, **1994**.

- [160] Rouxel, J. *Physica B+C* **1980**, 99, 3 - 11.
- [161] Kanatzidis, M. G.; Tonge, L. M.; Marks, T. J.; Marcy, H. O.; Kannewurf, C. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 109, 3797 - 3799.
- [162] Miller, R.; Scheidt, E.-W.; Eickerling, G.; Helbig, C.; Mayr, F.; Herrmann, R.; Scherrer, W.; Krug von Nidda, H.-A.; Eyert, V.; Schwab, P. *Phys. Rev. B* **2006**, 73, 165113 (1-14).
- [163] Evans, J. S. O.; Price, S. J.; Wong, H.; O'Hare, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 10837 - 10846.
- [164] O'Hare, D.; Evans, J. S. O.; Fogg, A.; O'Brien, S. *Polyhedron* **2000**, 19, 297 - 305.
- [165] Folinsbee, J. T.; Simpson, A. M.; Jericho, M. H. *Mater. Res. Bull.* **1986**, 21, 961 - 969.
- [166] Daumas, N.; Hérold, A. *C. R. Acad. Sci. Ser. C* **1969**, 268, 373 - 375.
- [167] Formstone, C. A.; Kurmoo, M.; Fitzgerald, E. T.; Cox, P. A.; O'Hare, D. *J. Mater. Chem.* **1991**, 1, 51 - 57.
- [168] Clark, S. M.; Irvin, P.; Flaherty, J.; Rathbone, T.; Wong, H. V.; Evans, J. S. O.; O'Hare, D. *Rev. Sci. Instrum.* **1994**, 65, 2210 - 2213.
- [169] Clark, S. M.; Evans, J. S. O.; O'Hare, D.; Nuttall, C. J.; Wong, H. V. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 809 - 810.
- [170] Bletskan, D. I. *Journal of Ovonic Research* **2005**, 1, 61 - 69.
- [171] O'Hare, D.; Formstone, C. A.; FitzGerald, E. T.; Cox, P.; Kurmoo, M. *Synthetic Metals* **1991**, 42, 2571 - 2574.
- [172] Agarwal, M. K.; Patel, P. D.; Patel, S. S. *J. Cryst. Growth* **1991**, 110, 553 - 558.
- [173] Votinský, J.; Beneš, L.; Kalousová, J.; Lošťák, P.; Klikorka, J. *Chem. Papers* **1988**, 42, 133 - 137.
- [174] Rimmington, H. P. B.; Balchin, A. A. *Phys. Status Solidi A* **1971**, 6, K47 - K50.

- [175] Belsky, A.; Hellenbrandt, M.; Karen, V. L.; Luksch, P. *Acta Crystallogr., Sect. B* **2002**, 58, 364 – 369.
- [176] Woodward, R. B.; Rosenblum, M.; Whiting, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 3458 - 3459.
- [177] Fischer, E. O.; Pfab, W. Z. *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1952**, 7, 377 - 379.
- [178] Wilkinson, G.; Rosenblum, M.; Whiting, M. C.; Woodward, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 2125 - 2126.
- [179] Grebenik, P.; Grinter, R.; Perutz, R. N. *Chem. Soc. Rev.* **1988**, 17, 453 - 490.
- [180] Bohn, R. K.; Haaland, A. J. *Organomet. Chem.* **1966**, 5, 470 - 476.
- [181] Almenningen, A.; Gard, E.; Haaland, A. J. *Organomet. Chem.* **1976**, 107, 273 - 279.
- [182] König, E.; Schnakig, R.; Kremer, S.; Kanellakopulos, B.; Klenze, R. *Chem. Phys.* **1978**, 27, 331 - 344.
- [183] Ammeter, J. H.; Swalen, J. D. *J. Chem. Phys.* **1972**, 57, 678 - 698.
- [184] Ammeter, J. H.; Oswald, N.; Bucher, R. *Helv. Chim. Acta* **1975**, 58, 671 - 682.
- [185] Seiler, P.; Dunitz, J. D. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1979**, 35, 1068 - 1074.
- [186] Seiler, P.; Dunitz, D. J. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1982**, 38, 1741 - 1745.
- [187] Antipin, M. Y.; Boese, R.; Augart, N.; Schmid, G. *Struct. Chem.* **1993**, 4, 91 - 101.
- [188] Azokpota, C.; Pommier, C.; Berar, J. F.; Calvarin, G. *J. Organomet. Chem.* **1977**, 135, 125 - 135.
- [189] Xu, Z.-F.; Xie, Y.; Feng, W.-L.; Schaefer, H. *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 2716 - 2729.
- [190] Lyssenko, K. A.; Golovanov, D. G.; Antipin, M. Y. *Mendeleev Commun.* **2003**, 13, 209 - 211.
- [191] Dines, M. B. *Science* **1975**, 188, 1210 - 1211.

- [192] Formstone, C. A.; FitzGerald, E. T.; Cox, P. A.; O'Hare, D. *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3860 - 3866.
- [193] Mason, S. J.; Heyes, S. J.; Wong, H. V.; O'Hare, D. *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4287 - 4289.
- [194] Allen, F. H. *Acta Crystallogr., Sect. B* **2002**, *58*, 380 - 388.
- [195] Beneš, L.; Votinský, J.; Lošťák, P.; Kalousová, J.; Klikorka, J. *Phys. Status Solidi A* **1985**, *89*, K1 - K4.
- [196] O'Hare, D.; Jaegermann, W.; Williamson, D. L.; Ohuchi, F. S.; Parkinson, B. A. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1537 - 1542.
- [197] Pauling, L. *Die Natur der chemischen Bindung*; Verlag Chemie GmbH, **1968**.
- [198] Dresselhaus, M. S. *Physics Today* **1984**, *37*, 60 - 68.
- [199] Scholz, G. A.; Frindt, R. F. *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 1703 - 1716.
- [200] Bondi, A. J. *Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441 - 452.
- [201] Rowland, R. S.; Taylor, R. J. *Phys. Chem.* **1996**, *100*, 7384 - 7391.
- [202] Cleary, D. A.; Francis, A. H. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 97 - 100.
- [203] Kim, K.; Liddle, D. J.; Cleary, D. A. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 3205 - 3210.
- [204] Beneš, L.; Melanova, K.; Zima, V.; Kalousová, J.; Votinský, J. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **1998**, *31*, 275 - 286.
- [205] Clearfield, A. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 125 - 148.
- [206] Alberti, G. *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 163 - 170.
- [207] Scholz, G. A.; Frindt, R. F.; Curcon, A. E. *Phys. Status Solidi A* **1982**, *71*, 531 - 542.
- [208] Scholz, G. A.; Frindt, R. F.; Curcon, A. E. *Phys. Status Solidi A* **1982**, *72*, 375 - 390.
- [209] Whittingham, M. S.; Dines, M. B. *Surv. Prog. Chem.* **1980**, *9*, 55.

- [210] McKelvy, M.; Sidorov, M.; Marie, A.; Sharma, R.; Glaunsinger, W. *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 2233 - 2245.
- [211] Hendricks, S.; Teller, E. *J. Chem. Phys.* **1942**, *10*, 147 - 167.
- [212] Johnston, D. C.; Frysinger, S. P. *Phys. Rev. B* **1984**, *30*, 980 - 984.
- [213] Miller, R.; Altmannshofer, S.; Scheidt, E. W.; Herzinger, M.; Gold, C.; Mayr, F.; Einzel, D.; Scherer, W. *Phys. Rev. B* **2008**, arXiv:0806.1663.
- [214] Miller, R. *Über die elektronische Struktur zweidimensionaler metallorganischer Hybridmaterialien: keramisches Methyltrioxorhenium und  $\text{SnSe}_2(\text{CoCp}_2)_x$* , Dissertation, Universität Augsburg, **2008**.
- [215] Zobel, D.; Luger, P.; Dreissig, W.; Koritsanszky, T. *Acta Crystallogr., Sect. B* **1992**, *48*, 837 - 848.
- [216] Williams, R.; Gadgil, V.; Luger, P.; Koritsanszky, T.; Weber, M. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 1180 - 1190.
- [217] Koritsanszky, T.; Zobel, D.; Luger, P. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1549 - 1556.
- [218] Jakob, S.; Mueller, H.; Johrendt, D.; Altmannshofer, S.; Scherer, W.; Rayaprol, S.; Poettgen, R. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3833 - 3838.
- [219] Prince, E. *International Tables for Crystallography, Volume C*; Springer Verlag, Netherlands, **2004**.
- [220] Duisenberg, A. J. M.; Kroon-Batenburg, L. M. J.; Schreurs, A. M. M. *J. Appl. Cryst.* **2003**, *36*, 200 - 229.
- [221] Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112 - 122.
- [222] Presnitz, M.; Helbig, C. "proz.ka12.perl", Version 0.72, Universität Augsburg, **2006**.
- [223] Biegler-König, F. W.; Bader, R. F. W.; Tang, T. J. *Comput. Chem.* **1982**, *3*, 317 - 328.

- [224] Koritsanszky, T.; Howard, S. T.; Su, Z.; Mallinson, P. R.; Richter, T.; Hansen, N. K. "XD, Computer Program Package for Multipole Refinement and Analysis of Electron Densities from Diffraction Data", Freie Universität Berlin, **1997**.
- [225] Volkov, A.; Macchi, P.; Farrugia, L. J.; Gatti, C.; Mallinson, P.; Richter, T.; Koritsanszky, T. "XD2006 - A Computer Program Package for Multipole Refinement, Topological Analysis of Charge Densities and Evaluation of Intermolecular Energies from Experimental and Theoretical Structure Factors", **2006**.
- [226] Portmann, S.; Lüthi, H. P. *Chimia* **2000**, *54*, 766 - 770.
- [227] Flükiger, P.; Lüthi, H. P.; Portmann, S.; Weber, J. "Molekel 4.3", Swiss National Supercomputing Centre CSCS, Manno (Switzerland), **2000**.
- [228] Weber, T. "FD345", ETH Zürich Schweiz, **2004**.
- [229] Blessing, R. H. *Acta Crystallogr., Sect. A* **1995**, *51*, 33 - 38.
- [230] Altomare, A.; Cascarano, G.; Giacovazzo, C.; Guagliardi, A.; Burla, M. C.; Polidori, G.; Camalli, M. *J. Appl. Cryst.* **1994**, *27*, 435 - 436.
- [231] Pillet, S.; Souhassou, M.; Lecomte, C.; Schwarz, K.; Blaha, P.; Rérat, M.; Lichanot, A.; Roversi, P. *Acta Crystallogr., Sect. A* **2001**, *57*, 290 - 303.
- [232] Curtiss, L. A.; McGrath, M. P.; Blaudeau, J.-P.; Davis, N. E.; Binning Jr., R. C.; Radom, L. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6104 - 6126.
- [233] Binning Jr., R. C.; Curtiss, L. A. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 1206 - 1216.
- [234] McGrath, M. P.; Radom, L. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 511 - 516.
- [235] Vosko, S.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200 - 1211.
- [236] van Lenthe, E.; Baerends, E. J. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1142 - 1156.
- [237] Godbout, N.; Salahub, D. R.; Andzelm, J.; Wimmer, E. *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 560 - 571.

- [238] Sosa, C.; Andzelm, J.; Elkin, B. C.; Wimmer, E.; Dobbs, K. D.; Dixon, D. A. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 6630 - 6636.
- [239] Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. *J. Molec. Graphics* **1996**, *14*, 33 - 38.
- [240] Wilkinson, G.; Cotton, F. A.; Birmingham, J. M. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1952**, *2*, 95 - 113.
- [241] STOE & Cie GmbH Germany, "X-Area, Vers. 1.26, Programmpaket zur Integration von Beugungsdaten", Darmstadt, **2004**.
- [242] Brandenburg, K.; Putz, H. "Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization 3.1f", Crystal Impact GbR, Bonn, **2008**.
- [243] Bergerhoff, G.; Berndt, M.; Brandenburg, K. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **1996**, *101*, 221 - 225.
- [244] Pennington, W. T. *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 1028 - 1020.





## Liste der Publikationen

[1] **On the Nature of the Bonding in Metal-Silane *sigma*-Complexes**

McGrady, G. S.; Sirsch, P.; Chatterton, N. P.; Ostermann, A.; Gatti, C.; Altmannshofer, S.; Herz, V.; Eickerling, G.; Scherer, W. *Inorg. Chem.* **2008**, arXiv:0811.0451v1.

[2] **Discovery of a predominant paramagnetic Meissner effect in superconducting dichalcogenides**

Miller, R.; Altmannshofer, S.; Scheidt, E.-W.; Herzinger, M.; Gold, C.; Mayr, F.; Einzel D.; Scherer, W. *Phys. Rev. B* **2008**, arXiv:0806.1663v1.

[3] **Comments on "Homoleptical Silver(I) Acetylene Complexes,, - Reply**

Himmel, D.; Trapp, N.; Krossing, I.; Altmannshofer, S.; Herz, V.; Eickerling, G.; Scherer, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, 47, 7798 - 7801.

[4] **Crystal-Packing-Induced Antiferromagnetic Interactions of Metallocenes: Cyanonickelocenes, -cobaltocenes, and -ferrocenes**

Altmannshofer, S.; Herdtweck, E.; Köhler, F. H.; Miller, R.; Mölle, R.; Scheidt, E.-W.; Scherer, W.; Train, C. *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 8013 - 8024.

[5] **Synthesis, Crystal Structure and Magnetism of the New Oxysulfide  $\text{Ce}_3\text{NbO}_4\text{S}_3$**

Altmannshofer, S.; Johrendt, D. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 1361 - 1364.

[6] **Homoleptic Silver(I) Acetylene Complexes**

Reisinger, A.; Trapp, N.; Krossing, I.; Altmannshofer, S.; Herz, V.; Presnitz, M.; Scherer, W. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, 46, 8295 - 8298.

[7] **Structural and Magnetic Transitions in the Mott Insulator  $\text{GaNb}_4\text{S}_8$**

Jakob, S.; Müller, H.; Johrendt, D.; Altmannshofer, S.; Scherer, W.; Rayaprol, S.; Pöttgen, R. *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3833 - 3838.

[8] **High-Pressure Preparation, Crystal Structure and Properties of the New Oxoborate  $\beta\text{-Dy}_2\text{B}_4\text{O}_9$**

Huppertz, H.; Altmannshofer, S.; Heymann, G. *J. Solid State Chem.* **2003**, *170*, 320 - 329.

## Danksagung

Mein besonderer Dank gilt meinem verehrten Lehrer und Mentor Prof. Dr. Wolfgang Scherer, für die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe, für seine große Hilfsbereitschaft bei Fragestellungen und für die wissenschaftlichen Diskussionen sowie dafür, dass er mir die Möglichkeit gegeben hat, die Promotion am Lehrstuhl für Chemische Physik und Materialwissenschaften anfertigen zu können.

Herrn Prof. Dr. Dirk Johrendt möchte ich für die Übernahme des Zweitgutachtens danken und für die herzliche Aufnahme in seinem Arbeitskreis während meiner Diplomarbeit.

Herrn Prof. Dr. Ingo Krossing und seinen Mitarbeitern danke ich für die Bereitstellung der Kristalle des Silber-Acetylen-Komplexes.

Bei Herrn Dr. Georg Eickerling möchte ich mich für die Einführung in sämtliche Computerprogramme, die Einarbeitung in die Gerätenutzung, die Lösung angefallener Computer-Probleme, seine unendliche Geduld, stetige Diskussions- und Hilfsbereitschaft bedanken.

Meinem Kollegen Herrn Robert Miller danke ich für die angenehme Zeit im Büro, die vielen Diskussionen und Abwechslungen und für die gemeinsame Arbeit am Zinndiselenid-Projekt.

Desweiteren bedanke ich mich bei allen jetzigen und ehemaligen Doktoranden, Diplomanden und Masterstudenten für das hervorragende Arbeitsklima: Herrn Christian Helbig, Herrn Benjamin Rohrmoser, Frau Bettina Schwendinger, Herrn Tilman Göttner, Herrn Christian Gold, Herrn Manuel Presnitz, Herrn Christoph Hauf, Herrn Michael Herzinger, Herrn Florian Reiner und Herrn Ludwig Peyker. Vielen Dank an Frau Verena Herz für die Durchführung und Bereitstellung der zahlreichen Rechnungen. Weiterhin ein Danke an Herrn Dr. Ernst-Wilhelm Scheidt, Herrn Dr. Rudolf Herrmann und Herrn Prof. Dr. Martin

Hartmann und die Mitarbeiter seines Arbeitskreises Herrn Dieter Himsl, Herrn Simon Kullmann, Herrn Dirk Jung, Herrn Oliver Tangermann.

Vielen Dank an Herrn Dr. Franz Mayr für die Hilfe in Technischen Dingen.

Danken möchte ich außerdem Herrn Dr. Björn Pedersen für die Messungen von Cobaltocen am RESI in München.

Schließlich möchte ich mich bei den technischen Angestellten des Lehrstuhls bedanken, besonders bei Herrn Oliver Kohler für die hervorragende Zusammenarbeit und der immerwährenden Hilfe und den Ideen bei der Durchführung zahlreicher Röntgenmessungen, bei Frau Andrea Mohs für die Durchführung der chemischen Analysen, bei Herrn Willi Tratz für seine Hilfe in technischen Dingen aller Art, sowie den Damen aus dem Sekretariat, Frau Angela Schreiber und Frau Ursula Fischer.

Mein besonderer Dank gilt abschließend meinen Eltern, Peter und Gisela Altmannshofer, die mich auf meinem Weg stets uneingeschränkt ermutigt und unterstützt haben.

# Curriculum Vitae

## Persönliche Daten

Name: Sandra Alice Altmannshofer  
Geburtsdatum: 24.07.1974  
Geburtsort: Schrobenhausen

## Schulbildung

1990 Mittlere Reife an der Maria-Ward Realschule in Schrobenhausen  
1997 Abitur am Bayernkolleg Augsburg

## Berufsausbildung

1990 - 1993 Ausbildung zur Bankkauffrau in der Marktsparkasse Pöttmes

## Studium

November 1998 Beginn des Studiums der Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität München

Oktober 2004 Diplomarbeit bei Herrn Prof. Dr. Dirk Johrendt im Bereich der Anorganischen Chemie an der LMU München mit dem Thema: *Kristallstrukturen und magnetische Eigenschaften der Seltenerd-Thiostannat-Sulfide  $Ln_2SnS_5$  und des Oxysulfids  $Ce_3NbO_4S_3$*

seit Februar 2005 Wissenschaftliche Mitarbeiterin und Beginn der Promotion am Lehrstuhl für Chemische Physik und Materialwissenschaften im Arbeitskreis von Prof. Dr. Wolfgang Scherer an der Universität Augsburg